DAS KOLONNENKRISTALLISIEREN VON FLÜSSIGKEITEN

von

Walter Kraus

aus Nürnberg

1963 Erlangen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0124

D A S K O L O N N E N K R I S T A L L I S I E R E N

V O N F L Ü S S I G K E I T E N

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Walter Kraus
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	27. November 1963
Dekan:	Universitätsprofessor Dr.H.Behrens
Berichterstatter:	Privatdozent Dr.H.Schildknecht
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privat Dozent
Dr. H. S C H I L D K N E C H T danke ich für die Themenstellung und für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für großzügig gewährte Unterstützung danken wir dem Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie der "Max-Buchner-Stiftung".

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Oktober 1961 bis Januar 1963 ausgeführt.

Meinem Vater, Herrn Bundesbahnamtmann A n t o n K r a u s
danke ich herzlich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Meinen lieben Eltern

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

T h e o r e t i s c h e r T e i l

		Seite
1	Grundlagen	2
	11 Trennverfahren	2
	12 Thermische Verfahren	3
2	Das Kolonnenkristallisieren	4
	21 Erklärung des Trenneffekts	4
	211 Trennung bei eutektischen Systemen	5
	212 Trennung bei Mischkristallsystemen	8
	22 Kontinuierliche Durchführung	11
	23 Notwendige Voraussetzungen für das Verfahren	11
	24 Bestimmung der Abhängigkeit der Anreicherung von Zeit und Drehzahl	12
	241 Zeitabhängigkeit bei Mischkristallbildung	13
	242 Zeitabhängigkeit bei eutektischen Systemen	13
	243 Drehzahlabhängigkeit bei Mischkristallbildung	14
	244 Drehzahlabhängigkeit bei eutektischen Systemen	14
	25 Anwendungsmöglichekeiten	15
3	Reinigung von Lösungsmitteln für die IR- und UV-Spektroskopie	15
	31 Reinigung von Dioxan	16
	32 Reinigung von Anilin	17
4	Reinigung von p.a. Lösungsmitteln	18
5	Reinigung von Formamid	21
6	Reindarstellung von Hydrazin	23
7	Entwässerung von Ameisensäure	25

8 Trennung von azeotropen Gemischen 26
81 Benzol - Eisessig 26
82 Essigsäure - Dioxan 27
83 Piperidin - Pyridin 28

9 Trennung von Keto-Enol-Tautomeren 31

10 Trennung von Strukturisomeren 32

11 Reinigung von p-Xylol, Dimetylsulfoxid und Acetophenon 37

12 Kolonnenkristallisieren mit einer Hilfskomponente 37

Experimenteller Teil

E 1 Beschreibung der Versuchsanlage 39
E 2 Durchführung des Kolonnenkristallisierens 41
E 21 Zeitabhängigkeit bei Mischkristallsyst. 43
E 22 Zeitabhängigkeit bei eutekt. Syst. 45
E 23 Drehzahlabhängigkeit bei Mischkristallsyst. 45

E 3 Reinigung von Lösungsmitteln für die Spektroskopie 46
E 31 Dioxan 46
E 32 Anilin 47

E 4 Benzolreinigung 47
E 41 Kolonnenkristallisieren 47
E 42 Destillation 47
E 43 Bestimmung des Abdampfrückstandes 48

E 5 Formamid 48

E 6 Hydrazinanreicherung 48
E 61 Destillation der Ausgangslösung 49
E 62 Kolonnenkristallisieren 49
E 63 Titration 50

E 7 Entwässerung von Ameisensäure 51

E 8 Azeotrop-Trennungen 53
E 81 Benzol-Eisessig 53
E 82 Essigsäure-Dioxan 53
E 83 Piperidin-Pyridin 55

E 9 Keto-Enol-Trennung 55

E 10 Trennung von Strukturisomeren 56

E 11 p-Xylol, Dimethylsulfoxid und Acetophenon 56

E 12 Kolonnenkristallisieren mit einer Hilfskomponente 57

Literaturverzeichnis 59

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Kolonnenkristallisieren steht eine neue, auf dem Schmelzgleichgewicht fest/flüssig beruhende, Trennmethode zur Verfügung.
In der vorliegenden Arbeit wurden die Anwendungsmöglichkeiten des Kolonnenkristallisierens auf Flüssigkeiten untersucht.
Gelingt es, den zur Multiplikation des Trenneffekts erforderlichen Kristalltransport herbeizuführen, so können Reinigungs- und Trenneffekte erhalten werden, die sonst nur unter großem Aufwand realisierbar sind.
So kann durch Kolonnenkristallisieren Benzol soweit gereinigt werden, daß es nicht nur gaschromatographisch rein ist, sondern auch vollkommen rückstandfrei verdampft.
Weiterhin erhielten wir durch Kolonnenkristallisieren von Dioxan ein für spektroskopische Zwecke geeignetes Lösungsmittel, das dem auf die übliche Art und Weise gereinigtem Dioxan in der Durchlässigkeit eindeutig überlegen war.
Eine weite Anwendungsmöglichkeit ergibt sich für das Kolonnenkristallisieren in der Trennung von azeotropen Gemischen. Dies kann zur Entwässerung von Flüssigkeiten benutzt werden, die oft mit Wasser azeotrope Gemische bilden. Wir erhielten so aus techn. Hydrazinhydrat reines Hydrazin. Auch Ameisensäure wurde auf diese Weise entwässert. Daneben trennten wir noch drei andere azeotrope Gemische.
Schließlich sind auch isomere Verbindungen und Keto-Enol-Tautomere durch Kolonnenkristallisieren trennbar.

T H E O R E T I S C H E R T E I L

1 Grundlagen

11 Trennverfahren

Trennmethoden beruhen auf unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Komponenten. Folgende Übersicht zeigt die Aufteilung der Trennverfahren.

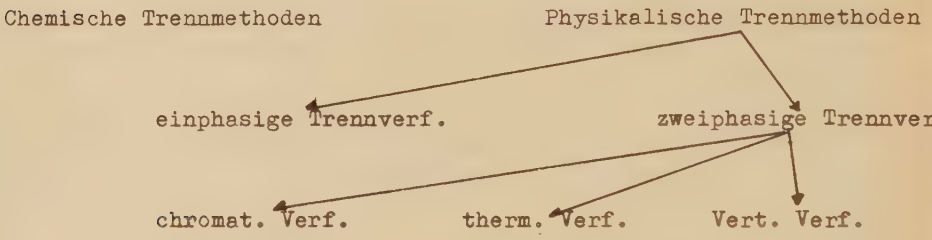


Tabelle 1

Bei chemischen Methoden wird entweder durch eine Reaktion eine neue Phase erzeugt, die dann abgetrennt werden kann (z.B. Fällung), oder der erzeugte Stoff wird mittels einer Hilfsphase abgetrennt (z.B. alkalischer oder saurer Auszug).

Bei physikalischen Verfahren findet keine Umsetzung statt. Erreicht man die Trennung innerhalb einer Phase, so spricht man von einphasigen Trennverfahren. (Beispiel: Bei der Molekularen Sedimentation wandern die Teilchen ihrer Masse entsprechend durch ein in der Ultrazentrifuge künstlich erzeugtes Schwerefeld).

Hingegen erfolgt bei den sogenannten zweiphasigen Verfahren die Trennung durch Stoffaustausch zwischen zwei miteinander in Berührung gebrachten Phasen. Steht bei den chromatographischen Verfahren eine feste oder flüssige Phase mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase im Gleichgewicht, oder bei den Verteilungsverfahren eine flüssige Phase mit einer anderen flüssigen Phase, so bildet sich bei den thermischen Verfahren ein Gleichgewicht zwischen einer festen und flüssigen Phase oder zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase aus.

12 Thermische Verfahren

Zu den thermischen Verfahren gehören die Sublimation, die Destillation und die Verfahren, die auf dem Gleichgewicht fest/flüssig beruhen.
Als solche sind das NORMALE ERSTARREN [1], das ZONENSCHMELZEN [2] und das KOLONNENKRISTALLISIEREN [3] zu nennen.
Diese unterscheiden sich in der Durchführungsart. Bei den beiden ersten handelt es sich um Einstromverfahren. Beim Kolonnenkristallisieren resultiert aus der entgegengesetzten Bewegung von Schmelze und Kristallen ein Gegenstrom.

2 Das Kolonnenkristallisieren

Im Phasengleichgewicht fest/flüssig stellt das Kolonnenkristallisieren das Analogverfahren zum Kolonnendestillieren dar. Der folgende Vergleich zeigt die enge Verwandtschaft des Kolonnenkristallisierens mit der Destillation:

	Destillation	Kolonnenkristallisieren
Grundlage der Trennung:	Unterschied der Gleichgewichtszusammensetzung zweier Phasen	
Multiplikation:	durch Gegenstromanordnung	
Herbeiführung des Gegenstroms durch:	Dichteunterschied der Phasen	mechan. Anordnung
Phasenumkehr oben:	Kondensator	Kühler
Phasenumkehr unten:	Blasenheizung	Bodenheizung
Obere Fraktion enthält:	tiefer sied. Komponente	tiefer schmelz. Komponente
Untere Fraktion enthält:	höher sied. Komponente	höher schmelz. Komponente

Tabelle 2

21 Erklärung des Trenneffekts

Zur Ableitung des Trenneffekts soll die Kolonne gedanklich in vertikal aufeinander folgende Phasenräume a, b, ... n zerlegt werden. Der am Kopf befindliche Phasenraum a werde mittels des Kühlers gekühlt. Der Phasenraum n am Boden der Kolonne trage eine Heizwicklung. Weiterhin sei vorausgesetzt, daß eine Wärmezufuhr nur durch die Heizung H und Wärmeabfluß nur durch den Kühler K stattfinde. Die Kolonne soll also weitgehend adiabatisch arbeiten.

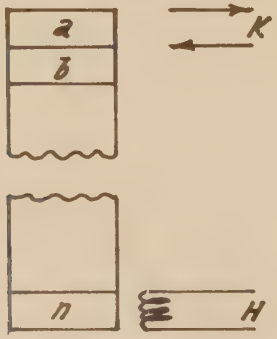


Abb. 1

211 Trennung bei eutektischen Systemen

Auf Grund der Abb. 2 kristallisiert aus einer Schmelze mit der Zusammensetzung y_o beim Abkühlen auf den Erstarrungspunkt reines A aus, wenn man von möglicherweise adsorptiv festgehaltener Schmelze absieht.
Hinsichtlich der Dichte des Kristallbreis sei ein - dem realen Fall entsprechendes - Verhältnis Kristalle : Flüssigkeit = 1 : 1 angenommen.
Nach dem Hebelgesetz der Phasen ist aber:

$$\frac{n_{1,fl} + n_{2,fl}}{n_{1,fest} + n_{2,fest}} = \frac{z - y_o}{y_o - y_1} \qquad 1)$$

Hierin bedeutet n die Anzahl der Mole der Stoffe.

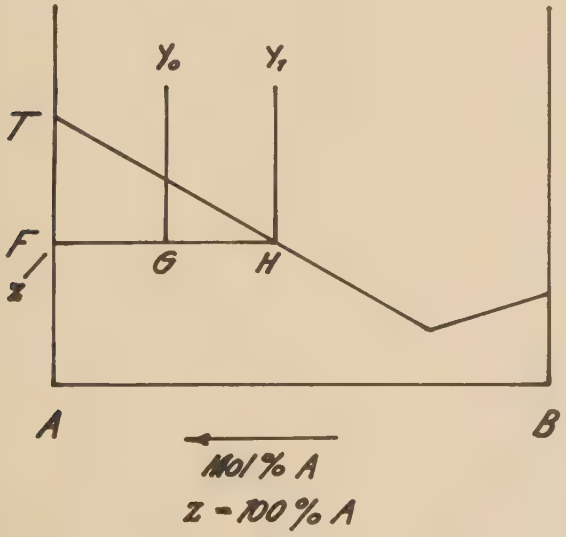


Abb. 2

Unter der obigen Voraussetzung, daß:

$$n_{1,fl} + n_{2,fl} = n_{1,fest} + n_{2,fest}$$

folgt aus 1)

$$z - y_o = y_o - y_1$$

Das bedeutet, daß in Abb. 2 die Strecke FG = GH ist.

Die flüssige Phase spaltet sich also bei 50 %iger Kristallisation in zwei neue Phasen z und y_1, die beide von der Ausgangskonzentration gleich weit entfernt sind.
Die in a sich ausscheidenden Kristalle werden nun durch die Spirale von a nach b befördert, schmelzen dort integral auf, während die Schmelze aus b nach a gedrückt wird und sich dort mit der bereits vorliegenden Schmelze vereinigt. So läßt sich der Trennvorgang in zwei Teilschritte auftrennen:

1) in einen Kristallisationsschritt: Die Schmelze y_0 spaltet sich in eine feste Phase z und in eine flüssige Phase y_1. Dieser Kristallisationsschritt ist allein für die Trennung verantwortlich.

2) und in einen Transportschritt: Die Kristalle wandern nach unten und schmelzen dort auf, während sich die Flüssigkeit nach oben bewegt.

Der Trenneffekt läßt sich nun dadurch veranschaulichen, daß man sich die nebeneinander ablaufenden Kristallisationsschritte und Transportschritte zeitlich aufeinanderfolgend denkt. In Abb. 3 und Tabelle 3 geben die y-Werte nur ungefähr die Zusammensetzung der flüssigen Phase wieder, da das vorausgesetzte Verhältnis Kristall:Schmelze = 50 : 50 nicht immer vorliegt.

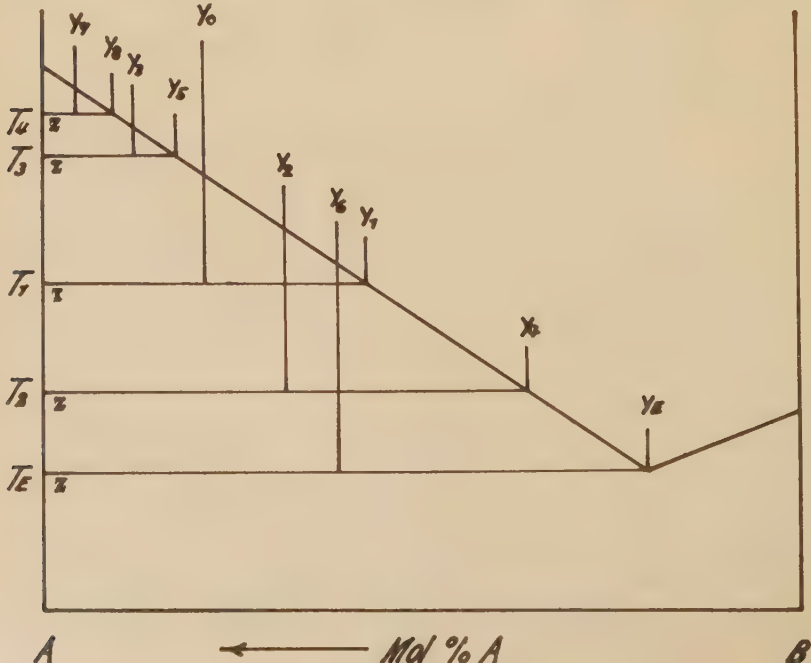


Abb. 3

Raum	Krist. Schritt	Temp.	Raum	Transportschritt
a	y_0 → fest z, fl. y_1	T_1		
b	fl. y_0	T_0		
n	fl. y_0	T_0		
			a	$y_1 + y_0 = y_2$
			b	$y_0 + z = y_3$
			c	y_0
			n	y_0
a	y_2 → fest z, fl. y_4	T_2		
b	y_3 → fest z, fl. y_5	T_3		
c	fl. y_0	T_0		
d	fl. y_0	T_0		
			a	$y_4 + y_5 = y_6$
			b	$y_5 + z = y_7$
			c	$y_0 + z$
			n	y_0
a	y_6 → fest z, fl. y_E	T_E		
b	y_7 → fest z, fl. y_8	T_4		

Tabelle 3

Nach drei Kristallisationsschritten liegt in a bereits Flüssigkeit der eutektischen Zusammensetzung vor, während in b eine Schmelze der Zusammensetzung y_8 entsteht, die schon sehr nahe bei der reinen Komponenten A liegt.
In Wirklichkeit wird dieser Trenneffekt natürlich nicht nach schon drei Schritten erreicht, sondern erst nach einer viel größeren Anzahl von Teilvorgängen. Dies ist vor allem dadurch bedingt, daß der bei einem Kristallisationsschritt erreichte Trenneffekt durch Vermischung mit dem Inhalt des nächsten Phasenraums wieder teilweise verringert wird. So benötigt das Gleichgewicht eine bestimmte Zeit, bis es sich an den Boden der Kolonne hinunterarbeitet. Damit ist dann auch die Einstellung der Gleichgewichtstemperatur in jedem Phasenraum verbunden; es bildet sich dann ein Temperaturgradient derart aus, daß die tiefste Temperatur am Kopf der Kolonne und die höchste Temperatur am Boden der Kolonne vorliegt. Im Idealfalle ist dies T_E am Kopf und T_A oder T_B am Boden der Kolonne. Dann sind die Verunreinigungen bis zur eutektischen Konzentration am Kopf angereichert, während am Boden reines A vorliegt.

212 Trennung bei Mischkristallsystemen

Hier liegt nun das vollkommene Gegenstück zur Destillation vor, da wie bei dieser eine Mischbarkeit in zwei Phasen besteht. Dies hat zur Folge, daß der Trenneffekt wesentlich geringer ist als bei eutektischen Systemen.

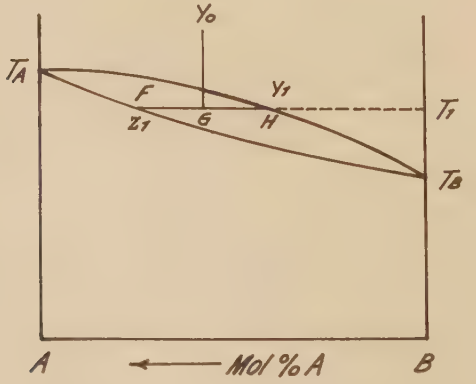


Abb. 4

Beim Abkühlen einer Schmelze y_0 auf T_1 spaltet sich diese in Kristalle z_1 und Schmelze y_1 auf, wobei sich in der festen Phase

die höher schmelzende Komponente A anreichert.

Nach dem Hebelgesetz der Phasen gilt wieder:

$$\frac{n_{1,fl} + n_{2,fl}}{n_{1,fest} + n_{2,fest}} = \frac{z_1 - y_o}{y_o - y_1} \qquad 1)$$

wenn n_1 und n_2 die Molzahlen von A und B sind.

Nimmt man wie in Kap. 211 einen Kristallbrei an, der zu 50 % aus Schmelze und zu 50 % aus Kristallen besteht, so folgt auch hier:

$$z_1 - y_o = y_o - y_1$$

In der Abb. 4 ist dann die Strecke FG = GH. Die Zusammensetzung der neu entstehenden Phasen liegt also gleichweit von der Ausgangsmischung entfernt.

Wie in 211 soll auch hier wieder der Kristallisationsschritt vom Transportschritt zeitlich getrennt werden.

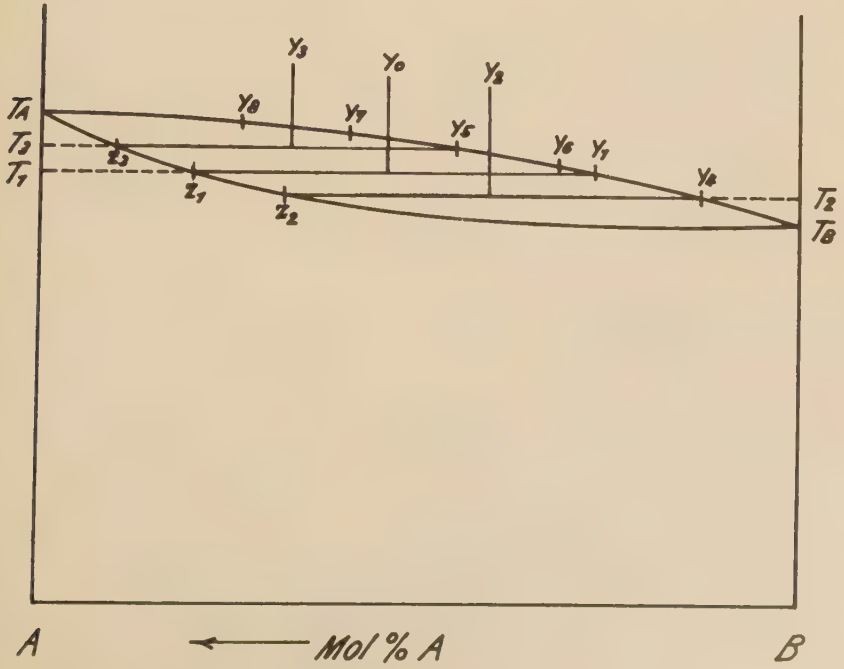


Abb. 5

Raum	Krist. Schritt	Temp.	Raum	Transportschritt
a	$y_0 \rightarrow$ fest z_1, fl. y_1	T_1		
b	fl. y_0	T_0		
n	fl. y_0	T_0		
			a	$y_1 + y_0 = y_2$
			b	$y_0 + z_1 = y_3$
			c	y_0

Tabelle 4

Bereits nach einem Teilschritt ist die Anreicherung der tiefer schmelzenden Komponente B in a und die der höher schmelzenden Komponente A in b festzustellen.
Beim nächsten Schritt geht die Trennung weiter, die aber jetzt relativ langsamer erfolgt, da auch die darunterliegenden Phasenräume mit in das Gleichgewicht einbezogen werden müssen.

Raum	Krist. Schritt	Temp.	Raum	Transportschritt
a	$y_2 \rightarrow$ fest z_2, fl. y_4	T_2		
b	$y_3 \rightarrow$ fest z_3, fl. y_5	T_3		
c	y_0	T_0	a	$Y_4 + y_5 = y_6$
			b	$z_2 + y_0 = y_7$
			c	$z_3 + y_0 = y_8$
			d	y_0

Tabelle 5

Betrachtet man nun die erreichte Trennung, so erkennt man, daß sich bereits ein Konzentrationsgradient:

$$\begin{matrix} a & & b & & c \\ y_6 & < & y_7 & < & y_8 \end{matrix}$$

ausgebildet hat.
Die Konzentration der höher schmelzenden Komponente A nimmt von a nach unten hin zu, was einer umgekehrten Anreicherung der tiefer schmelzenden Komponente B gleichkommt. Gleichzeitig stellt sich ein entsprechender Temperaturgradient ein.
Im günstigsten Fall führt eine große Anzahl von Kristallisations- und Transportschritten zum Vorliegen von reinem B bei der Temperatur T_B in a und von reinem A bei T_A in n.
Bei einer beschränkten Anzahl von theoretischen Böden ist nur eine - vom Gleichgewichtsdiagramm abhängige - Auftrennung nach Seite der reinen Komponenten hin erhältlich.

22 Kontinuierliche Durchführung

Der Prozeß kann dann kontinuierlich gestaltet werden, wenn sich das stationäre Gleichgewicht eingestellt hat und man so langsam arbeitet, daß durch die Abnahme das Gleichgewicht nicht gestört wird.

23 Notwendige Voraussetzungen für das Verfahren

Wie in Kap. 211 und 212 gezeigt wurde ist zur Erzielung eines Trenneffektes dazu ein Kristallisationsschritt und ein Transportschritt notwendig.
Soll ein Gemenge durch Kolonnenkristallisieren getrennt werden, so müssen folgende zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

a) Kristallisation: Grundlage der Trennung ist, daß die sich aus der Schmelze abscheidenden Kristalle eine andere Zusammensetzung als diese haben. Dies ist nur der Fall, wenn der effektive Verteilungskoeffizient $k = c_{fest}/c_{fl}$ einen von 1 verschiedenen Wert hat.

Im Falle von eutektischen und dystektischen Gemischen (Racematen) gilt aber für den Verteilungskoeffizient:

$$k = 1$$

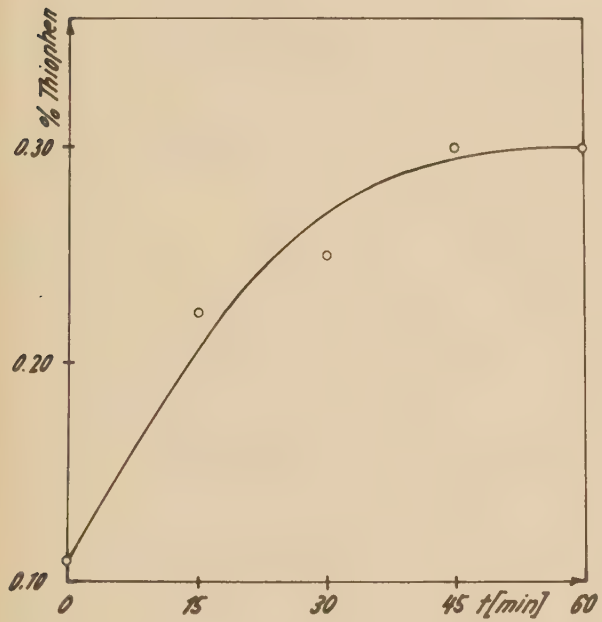
Damit entfällt eine Voraussetzung diese Gemische durch Kolonnenkristallisieren zu trennen. Andererseits kann das Kolonnenkristallisieren aber dazu verwendet werden diese Gemenge rein darzustellen.

b) Phasentransport: Beim Zonenschmelzen wandern die Heizzonen durch den Barren. Dies geschieht mechanisch und ohne Zutun der beteiligten Substanz. Das Kolonnenkristallisieren hingegen beruht auf der Wanderung der Kristalle durch die Kolonne mit Hilfe der Spirale.
Diese Wanderung ist aber von der Natur der Substanz abhängig. Manche Stoffe, wie Benzol, Dioxan, Hydrazin, metallorganische Verbindungen u. a. zeichneten sich durch sehr gute Transportfähigkeit ihrer Kristalle aus.
Bei anderen Verbindungen, wie zB. Cyclohexan, Cyclohexanon, Ölsäure, Linolsäure u.a. ließ sich der Kristalltransport auch durch Veränderung der Spirale und der Drehzahl nicht erzwingen.
In vielen Fällen ist die am Schmelzpunkt zu hohe Viscosität der Schmelze dafür verantwortlich, daß die Kristalle nicht nach unten gepresst werden.

24 Bestimmung der Abhängigkeit der Anreicherung von Zeit und Drehzahl

Von größtem praktischen Interesse ist die Zeitabhängigkeit, da die Kolonne erst dann kontinuierlich gefahren werden kann, wenn der Grenzwert der Trennung vorliegt.

241 Zeitabhängigkeit bei Mischkristallbildung



Wir bestimmten die Zeitabhängigkeit am System Benzol/Thiophen wo eine lückenlose Mischkristallbildung vorliegt. Die Abb. 6 zeigt die Kopfkonzentration von Thiophen in Abhängigkeit von der Zeit. Nach ca. 1 h ist die Endkonzentration von 0,3 % Thiophen erreicht; darüberhinaus ist eine weitere Anreicherung nicht möglich.

Abb. 6

242 Zeitabhängigkeit bei eutektischen Systemen

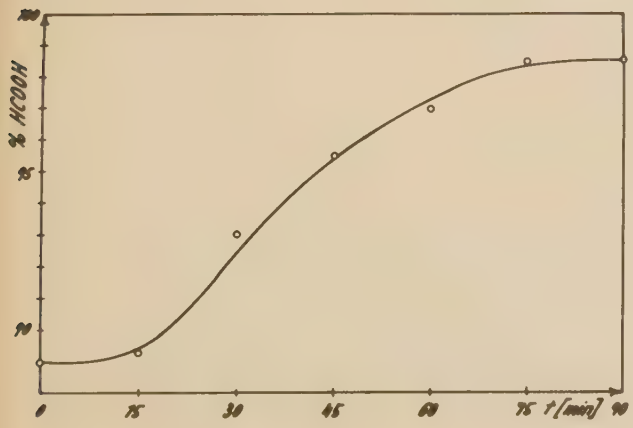


Abb. 7

Hier ist die Bodenkonzentration von Ameisensäure als Funktion der Zeit aufgetragen. Da es sich hier um ein eutektisches Gemisch handelt, unterscheidet sich die nach 1 - 1 1/2 h erhaltene Endkonzentration um ca. 10 %, während im vorigen Beispiel in der gleichen Zeit nur eine Anreicherung um 0,2 % erhalten werden konnte.

243 Drehzahlabhängigkeit bei Mischkristallbildung

Von der Drehzahl hängt die Transportgeschwindigkeit der Kristalle nach unten ab. Da die Kristalle auf ihrem Weg nach unten in Stoffaustausch mit der Schmelze treten, ist zu erwarten, daß sich eine optimale Rührgeschwindigkeit ermitteln läßt.
Wir kolonnenkristallisierten eine 0,09 %ige Lösung von Thiophen in Benzol jeweils 2 Stunden bei unendlichem Rücklauf und wechselnder Drehzahl.

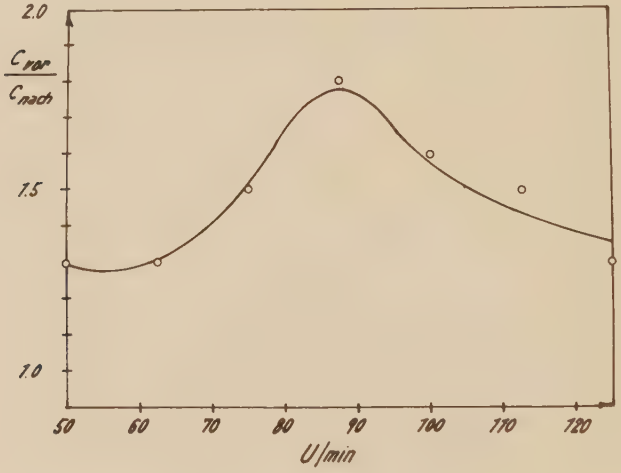


Abb. 8

In der Kurve ist das Verhältnis c_{vor}/c_{nach} am Kolonnenboden in Abhängigkeit von der Drehzahl aufgetragen.
Wie aus der Kurve hervorgeht, erhält man bei ca. 90 U/min die beste Trennung; bei höheren Drehzahlen kann sich das Gleichgewicht nicht mehr richtig einstellen.

244 Drehzahlabhängigkeit bei eutektischen Systemen

Die in Kap. 243 beschriebene Drehzahlabhängigkeit fehlt bei eutektischen Systemen. Wir variierten die Drehzahl von 40 U/min bis 120 U/min und erhielten in dem von uns verwendeten System Ameisensäure - Wasser innerhalb der Fehlergrenzen immer die gleiche Endkonzentration. Es scheint also keine Rolle zu spielen, ob die Kristalle bei eutektischen Systemen schnell oder langsam nach unten bewegt werden.

25 Anwendungsmöglichkeiten des Kolonnenkristallisierens von Flüssigkeiten

Die besten Trennergebnisse sind nach den in Kap. 211 getroffenen Feststellungen bei eutektischen Systemen zu erwarten, da nur hier eine größenordnungsmäßige Überlegenheit des Kolonnenkristallisierens gegenüber der Destillation besteht.
Je nach Trennproblem kann das Interesse auf das reine Lösungsmittel A oder auf den meist nur in Spuren vorhandenen gelösten Stoff B gerichtet sein.
Unter den in Abschnitt 23 gemachten Einschränkungen besitzt das Verfahren einen weiten Anwendungsbereich. Bei unserer Anlage waren wir durch die erreichbare Mindesttemperatur des Kühlthermostaten von - 40 °C auf Flüssigkeiten mit einem Erstarrungspunkt bis - 20 °C beschränkt.
Die folgenden Kapitel zeigen Beispiele für die vielseitige Anwendungsmöglichkeit des Kolonnenkristallisierens.

3 Reinigung von Lösungsmitteln für die IR- und UV-Spektroskopie

In der UV-Spektroskopie wird im allgemeinen schon ab 200 m/u gemessen. Aber gerade da absorbieren die meisten Lösungsmittel infolge der in geringen Mengen enthaltenen Verunreinigungen, auch wenn das reine Lösungsmittel in diesem Bereich keine Extinktion zeigt.
So ist es für spektroskopische Zwecke notwendig, das Lösungsmittel zu reinigen. Hierzu sind physikalische und chemische Methoden gebräuchlich. Vorschriften zur Reinigung durch Kombination von chemischen mit physikalischen Methoden gibt PESTEMER [4), 5)].
Der Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Reinigung der Lösungsmittel einen sehr großen Zeitaufwand beansprucht.
Dies ist bei säulenchromatographischen Verfahren nicht der Fall, die nach HESSE und SCHILDKNECHT [6)] ebenfalls zur Reinigung von Lösungsmitteln herangezogen werden.
Im Kolonnenkristallisieren steht nun eine dritte Methode zur Verfügung, die in manchen Fällen den beiden anderen überlegen ist.

31 Reinigung von Dioxan

Wir reinigten handelsübliches Dioxan durch Kolonnenkristallisieren und nach 4) und nahmen als Maß für die Reinheit die Durchlässigkeit gegen Luft im UV-Bereich auf.

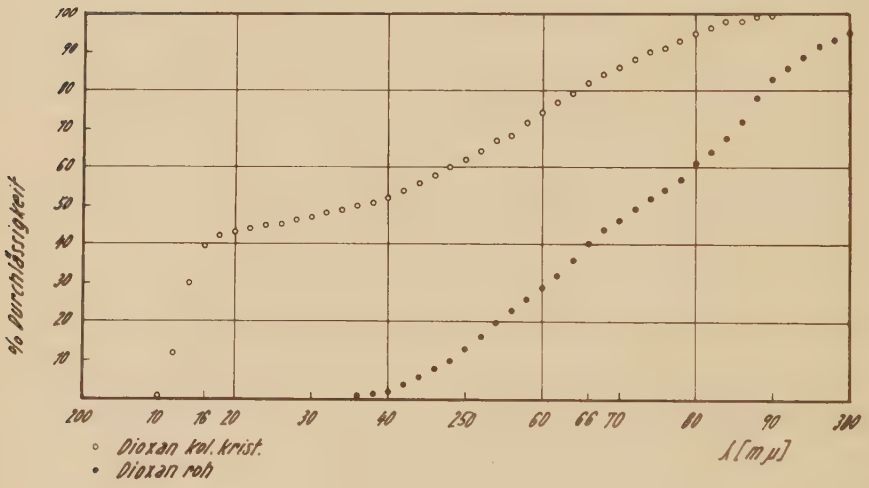
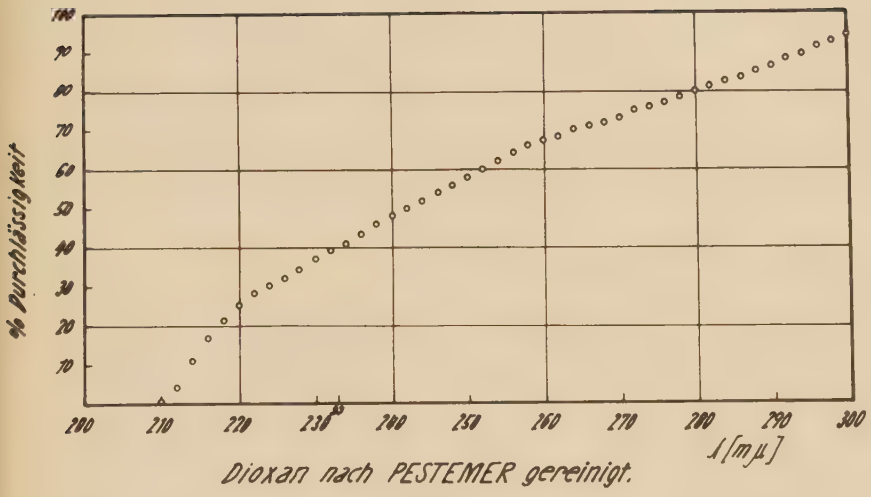


Abb. 9

Das Spektrum des kolonnenkristallisierten Dioxans zeigt vor allem bei niedrigen Wellenlängen gegenüber dem Rohprodukt eine wesentlich größere Durchlässigkeit. So wird die für die Praxis notwendige Durchlässigkeit des Lösungsmittels von ca. 40 % gegen Luft bereits bei 216 mμ erreicht, während beim Rohprodukt diese Durchlässigkeit erst bei 266 mμ vorliegt.

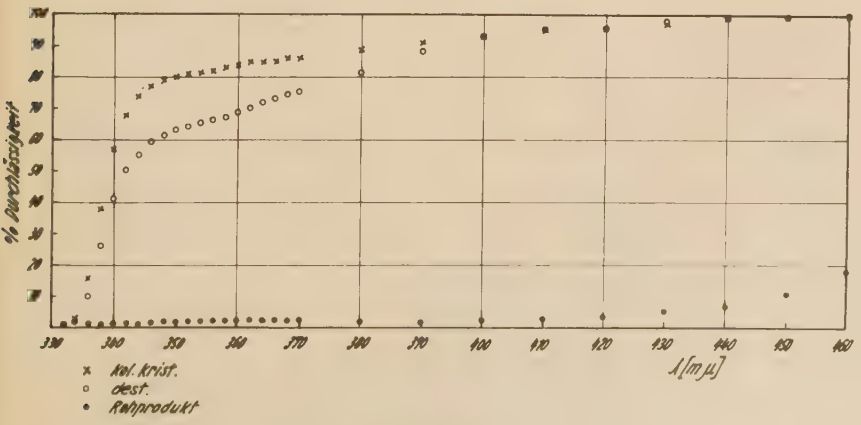


Dioxan nach PESTEMER gereinigt.

Abb. 10

Das nach PESTEMER gereinigte Dioxan unterscheidet sich zwar deutlich vom Rohprodukt, doch ist es dem kolonnenkristallisierten Dioxan unterlegen, da es die Durchlässigkeit von 40 % gegen Luft erst bei 233 mμ aufweist.

32 Reinigung von Anilin



Reinigung von Anilin.

Bei Anilin wurde aus technischem, rot gefärbten Anilin eine farblose Reinfraktion erhalten, die sich im gegen Luft aufgenommenen Spektrum stark von frisch destilliertem Anilin unterschied.
Beim Kolonnenkristallisieren von technischem Anilin zeigte sich besonders schön die Farbabstufung in der Kolonne. Der Inhalt des Kolonnenkopfs ist stark rot gefärbt, während nach unten hin die Farbtiefe abnimmt und am Boden farbloses Anilin vorliegt.

4 Reinigung von p.a. Lösungsmitteln

Auch die reinsten im Handel erhältlichen Lösungsmittel sind noch spurenweise durch organische Substanzen verunreinigt. Die Hochreinigung von Benzol von leichtflüchtigen Bestandteilen durch Kolonnenkristallisieren wurde bereits beschrieben [7]. Wir erhielten hier ein Reinstbenzol in dem gaschromatographisch keinerlei (flüchtige) Verunreinigungen mehr nachweisbar waren. Das Produkt war dem speziell für die Gaschromatographie geliefertem Eichbenzol gleichwertig.
Für manche Fälle ist es aber notwendig, daß das Lösungsmittel vollkommen rückstandfrei verdampft. Benötigt man das Solvens zur Extraktion geringster Spuren organischer Verbindungen aus anorg. Materialien, wie Meteoriten oder Fossilien, so können Verunreinigunge von Seiten des Lösungsmittels die Ergebnisse in gröbster Weise verfälschen.

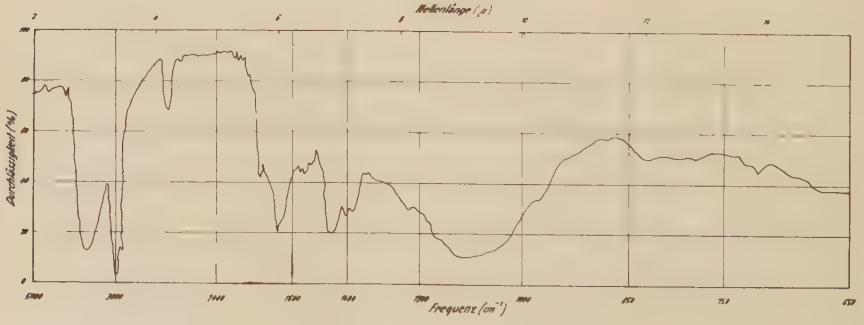


Abb. 12
Abdampfrückstand von Benzol MERCK thiophenfrei reinst.

In der Abb. 12 weist die Bande bei 3000 cm^{-1} auf C-H Schwingungen hin. Dies bedeutet, daß im Rückstand des Lösungsmittels noch organische Stoffe nachweisbar sind.
Es liegt auf der Hand, daß dieses Lösungsmittel für die Spurensuche nicht geeignet ist.
Durch Destillation läßt sich zwar ein Reinigungseffekt erzielen, doch genügt das so gereinigte Lösungsmittel auch jetzt noch nicht den gestellten Anforderungen.

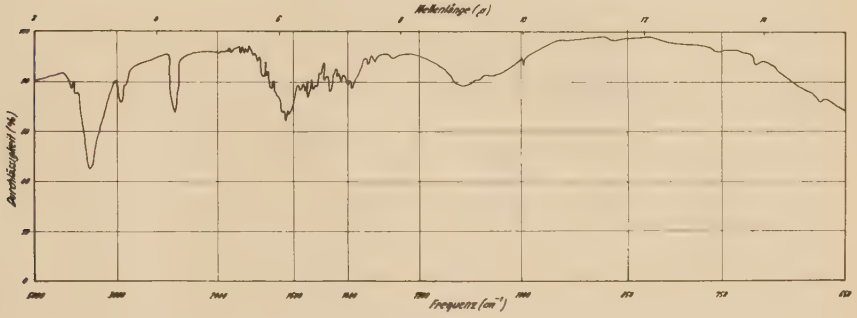


Abb. 13 IR-Spektrum vom Abdampfrückstand destillierten Benzols

Aber auch das Kolonnenkristallisieren führt hier nicht ganz zum Ziele.

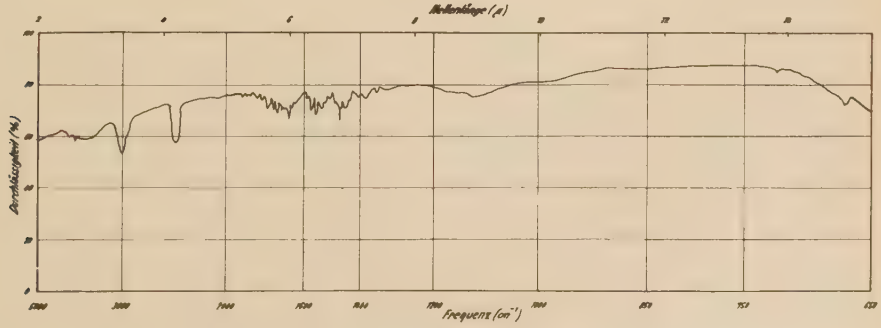


Abb. 14 Abdampfrückstand von kol. krist. Benzol

In der Abb. 14 ist die Bande bei 3000 cm^{-1} noch immer zu erkennen.

Nun wurde das Kolonnenkristallisieren mit der Destillation kombiniert. Geschieht dies in den meisten Fällen so, daß die Vorreinigung durch die Destillation durchgeführt wurde, so wählten wir diesmal den umgekehrten Weg.
Das Benzol wurde erst kolonnenkristallisiert und anschließend über eine fabrikneue Spiegelkolonne mit V2A Maschendrahtwendeln destilliert.

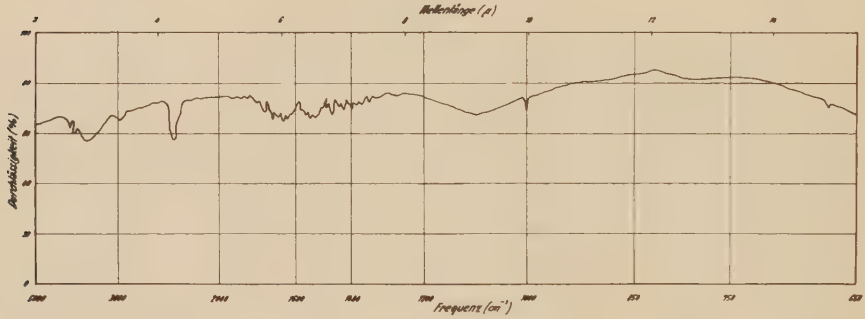


Abb. 15 Abdampfrückstand von Benzol kol. krist + dest.

Jetzt erst erhält für die Spurensuche ein befriedigend reines Produkt.
Zum Vergleich wurde KBr in einer Pt-Schale blind verrieben und spektrometriert.

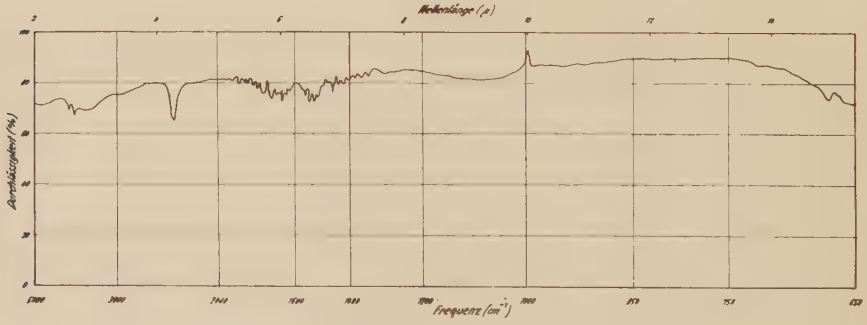


Abb. 16 Blindspektrum von KBr.

Die IR-Spektren Abb. 15 und 16 unterscheiden sich kaum mehr. Daraus ist zu folgern, daß das durch Kombination von Kolonnenkristallisieren und Destillieren erhaltene Benzol rückstandfrei verdampft.

5 Reinigung von Formamid

Formamid findet als wasserähnliches Lösungsmittel neuerdings weitgehende Verwendung. Es wird im wesentlichen nach zwei Verfahren hergestellt:

a) aus Methylformiat und fl. Ammoniak im Autoklaven.

b) durch Direktsynthese aus CO und NH_3.

In beiden Fällen ist eine Verunreinigung durch polymere Stickstoffverbindungen möglich [8].

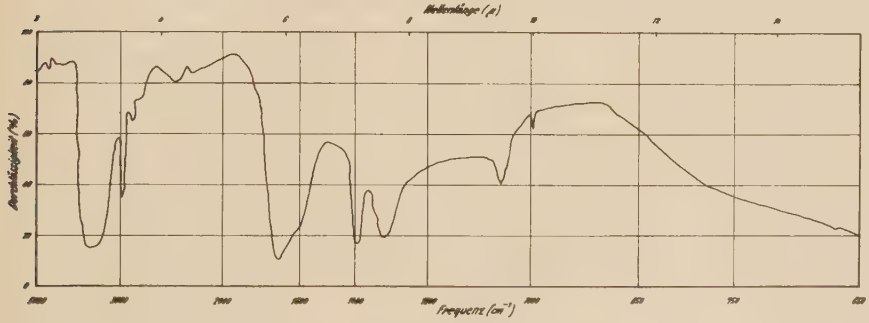


Abb. 17 IR-Spektrum von Formamid

Das IR-Spektrum des Rohprodukts zeigt eine kleine Bande bei 2200 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1}, die auf CN Dreifach- oder Doppelbindungen hindeutet.

Wir reinigten Formamid durch Kolonnenkristallisieren auf die übliche Art und Weise.

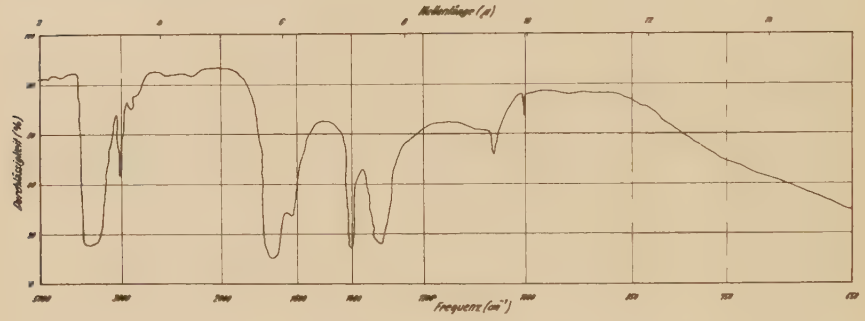


Abb. 18 IR-Spektrum der gereinigten Fraktion

In der gereinigten Fraktion sind diese Verunreinigungen entfernt.

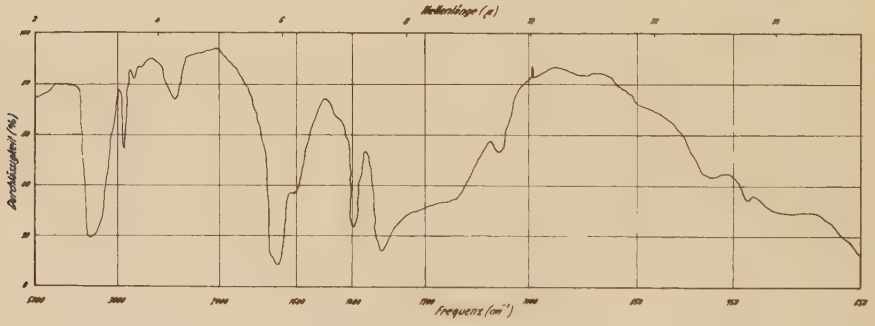
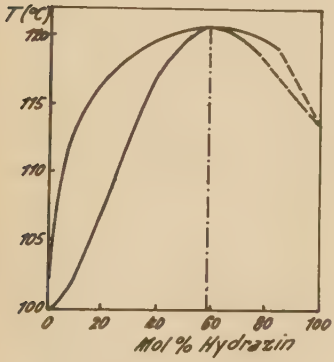


Abb. 19 IR-Spektrum der oberen Fraktion

Nach den in Kap. 211 getroffenen Feststellungen reichern sich die Verunreinigungen in der oberen Fraktion an. Dies drückt sich hier durch die Vertiefung der betreffenden Bande aus.

6 Reindarstellung von Hydrazin [x]

Bei der Raschig-Synthese fällt eine 2 %ige Hydrazinlösung an. Diese enthält aber noch Kochsalz und Ammoniak. Nach Abziehen des überschüssigen Ammoniaks wird durch Destillation 3 %iges Hydrazin erhalten [9].



Das Siedediagramm zeigt, daß es durch Destillation allein unmöglich ist über die azeotrope Zusammensetzung von 58,5 Mol % Hydrazin zu konzentrieren.
So reichert man in der Technik zunächst bis zu einem Produkt an, das ca. 85 % Hydrazinhydrat enthält und behandelt dieses anschließend mit wasseranziehenden Agentien, wie NaOH. Aus dem so bis auf ca. 90 % angereicherten Hydrazin kann man dann durch fraktionnierte Destillation noch hydrazinreichere Fraktionen erhalten.

Abb. 20 Siedediagramm von Hydrazin Wasser [10]

Wegen der Zersetzlichkeit des Hydrazins erfordert dies aber entsprechende Vorsichtsmaßregeln [10].
Hier sind nun wieder die bei niederen Temperaturen stattfindenden Kristallisationsmethoden von Vorteil.

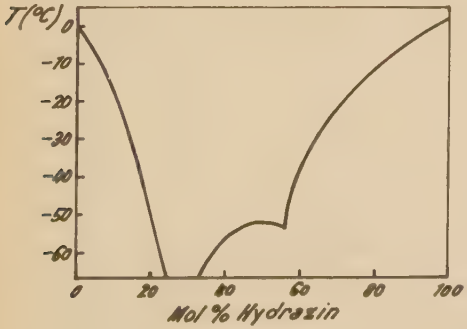


Abb. 21
Schmelzdiagramm von Hydrazin/Wasser [11]

---

[x] Für die Anregung zu diesem Versuch und für Mithilfe bei der Bestimmung des Hydrazingehalts danken wir Herrn Dr. R. GÖSL Inst. f. anorg. Chemie der Univ. Erlangen.

Nach dem Diagramm liegt eine Mischbarkeit in der festen Phase nicht vor. Die beiden Komponenten Wasser und Hydrazin bilden ein Dystektikum $N_2H_4 \cdot H_2O$ und zwei Eutektika H_2O-$N_2H_4 \cdot H_2O$ (E_1) und N_2H_4-$N_2H_4 \cdot H_2O$ (E_2).

Das hydrazinreiche Eutektikum E_2 schmilzt bei - 54 °C und besteht aus 56 Mol % Hydrazin (= 69 Gew. %).
Jenseits dieses Eutektikums scheidet sich also beim Abkühlen reines Hydrazin aus.
Damit ist die Möglichkeit gegeben, nach vorhergehender Anreicherung über E_2, durch Kolonnenkristallisieren wasserfreies Hydrazin herzustellen.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir Hydrazinhydrat, dessen Gehalt zu 51,5 Gew. % Hydrazin bestimmt wurde. Dies entspricht nach:

$$\text{Mol \%} = \frac{G_1/M_1}{G_1/M_1 + G_2/M_2} \cdot 100 \qquad \begin{matrix} G = \text{Gew. \%} \\ M = \text{Molekulargew.} \end{matrix}$$

37 Mol % Hydrazin. Das Hydrazinhydrat ist also 63 %ig.

Durch Destillation über NaOH wurde auf 91,6 Gew. % = 86 Mol % Hydrazin angereichert. Diese Lösung liegt nun in ihrer Zusammensetzung jenseits E_2.
So konnte durch zweimaliges Kolonnenkristallisieren wasserfreies Hydrazin erhalten werden:

Fraktion I	rein:	95,6	% N_2H_4
	unrein:	84,2	"
	Restfrakt.	88,9	"
Fraktion II	rein:	99,8	"
	unrein:	85,2	"
	Restfrakt.	92,5	"

Tabelle 6

In der Reinfraktion II liegt also innerhalb der Fehlergrenze der Titration wasserfreies Hydrazin vor.

7 Entwässerung von Ameisensäure

Ähnliche Verhältnisse wie bei der Herstellung von Hydrazin liegen auch bei der Bereitung wasserfreier Ameisensäure vor.
Sie bildet ebenfalls mit Wasser ein Azeotrop, das bei 107 °C siedet und 22,5 % H_2O enthält [12].
Im Schmelzdiagramm erscheinen 2 Verbindungen ($HCOOH \cdot H_2O$ Fp. -30,7 °C und $HCOOH \cdot 2\,H_2O$, Fp. - 31,3 °C) und drei Eutektika (- 44,6 °C, - 39,7 °C und -39,2 °C) [13].
Die Entwässerung der Ameisensäure kann durch Destillation der verd. Säure mit konz. H_2SO_4 erfolgen, wobei man zur Vermeidung der Zersetzung im Vakuum unterhalb 75 °C arbeiten muß [14].
Weitere Möglichkeiten bestehen darin, das Wasser mit entwässertem Kupfersulfat zu binden, oder die Säure mit organischen Basen umzusetzen und die entstehenden Salze anschließend zu spalten.
Auch durch Schleppdestillation mit einer dritten Komponente - wie Buttersäure - kommt man zum Ziel.
Nach COOLIDGE [15] liefern aber dehydratisierende Agentien kein völlig wasserfreies Produkt.
Er entwässerte deshalb Ameisensäure durch mehrmalige frakt. Destillation und Kristallisation.

Wir erhielten reine Ameisensäure durch dreimaliges Kolonnenkristallisieren der techn. 84 %igen Lösung.

Ausgangslösung:		84,3	% HCOOH
Fraktion I	rein:	93,4	"
	unrein:	75,5	"
	Restfrakt.	83,7	"
Fraktion II	rein:	98,9	"
	unrein:	85,7	"
	Restfrakt.	96,5	"

Tabelle 7

Die Rein- und die Restfraktion II wurden vereinigt und bei totalem Rücklauf kolonnenkristallisiert. Danach wurde oben die wasserreiche Fraktion und anschließend unten die Reinfraktion abgenommen.

Fraktion III	Ausgang:	97,4	%HCOOH
	Reinfrakt.	99,8	"
	wasserhalt. Frakt.	96,0	"

Tabelle 8

8 Trennung von azeotropen Gemischen

Azeotrope Gemenge sind naturgemäß durch Destillation nicht ohne weiteres trennbar. Die häufig angewandte Schleppdestillation birgt aber durch die Zumischung einer dritten Komponente die Gefahr zusätzlicher Verunreinigung in sich.
Durch Kolonnenkristallisieren ist auch ohne Verwendung einer dritten Komponente die Möglichkeit einer Auftrennung gegeben, wenn die azeotrope Zusammensetzung nicht mit der eutektischen zusammenfällt.
Eine Trennung wurde bei folgenden drei Systemen vorgenommen.

81 Benzol-Eisessig

Benzol und Essigsäure bilden ein Azeotrop, das bei 80,5 °C siedet und 2 % Essigsäure enthält [12].
Wir stellten durch Destillation einer ungefähren Mischung über eine Spiegelkolonne dieses Azeotrop her und reinigten durch zweimaliges Kolonnenkristallisieren die Essigsäure heraus.
Der Trenneffekt wurde durch die Reaktion mit Methylorange und durch die Gaschromatographie nachgewiesen.

Ausgangsmischung:	mit Methylorange deutliche Rotfärbung
Reinfraktion II	keine Färbung
anger. Frakt. II	verstärkte Rotfärbung

Tabelle 9

Abb. 22

Gasspektrum des Azeotrops

Abb. 23

Gasspektrum der Reinfraktion II

In Abb. 22 erscheint nach dem großen Benzol Peak bei 11 min die Essigsäure. Im Gaschromatogramm der Reinfraktion II fehlt die auf Essigsäure zurückzuführende Ausbuchtung im Auslauf des Benzols.

82 Essigsäure - Dioxan

Beim vorigen System lag die Ausgangskonzentration ziemlich nahe bei einer Komponente. Es sind aber auch azeotrope Gemenge einer Trennung zugänglich, bei denen die azeotrope Zusammensetzung weiter von den reinen Stoffen entfernt ist.
Bei Essigsäure-Dioxan liegt das azeotrope Gemenge bei 77 % HAc und 23 % Dioxan und siedet bei 119,5 °C [12].

Auch hier wurde das Azeotrop durch Destillation über eine Kolonne erhalten und anschließend kolonnenkristallisiert.

Ausgangsmischung:		80,4	% HAc
Fraktion I	rein:	94,6	"
	unrein:	60,4	"
	Restfrakt.	84,1	"
Fraktion II	rein:	98,9	"
	unrein:	81,5	"
	Restfrakt.	95,2	"

Die Reinfraktion II wurde bei unendlichen Rücklauf kolonnenkristallisiert und in die Reinfraktion III und unreine Frakt. III zerlegt.

Fraktion III	rein:	100	% HAc
	unrein:	90,0	"

Tabelle 10

83 Piperidin - Pyridin

In der Technik gewinnt man Piperidin durch Hydrierung oder elektrolytische Reduktion von Pyridin. Die Abtrennung der Ausgangsverbindung durch Destillation ist aber nicht vollständig möglich, da Piperidin mit Pyridin ein 8 % Pyridin enthaltendes Azeotrop bildet, das wie das Piperidin bei 106 °C siedet [12].
Nach DAVIES und Mc. GEE [16] ist technisches Piperidin weiterhin durch unvollständig hydriertes Pyridin verunreinigt.

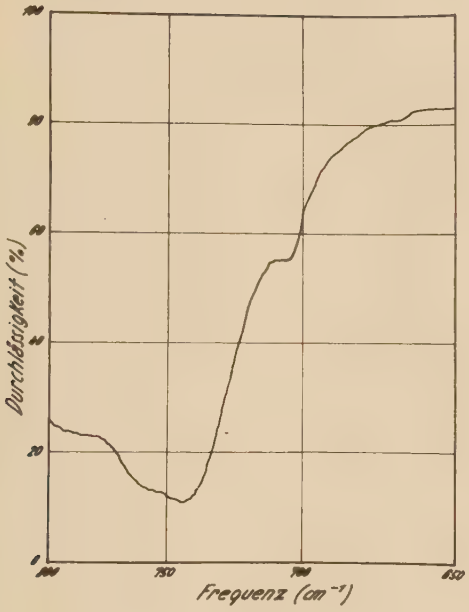


Abb. 24 IR-Spektrum von Rohpiperidin

So zeigt handelsübliches Piperidin bei ca. 700 cm^{-1} ein kleines Plateau, das auf aromatische Verunreinigungen schließen läßt.

Abb. 25 IR-Spektrum von Piperidin MERCK für die Chromatographie

Aber auch die von der Industrie als reinst gelieferten Präparate sind nicht besser.

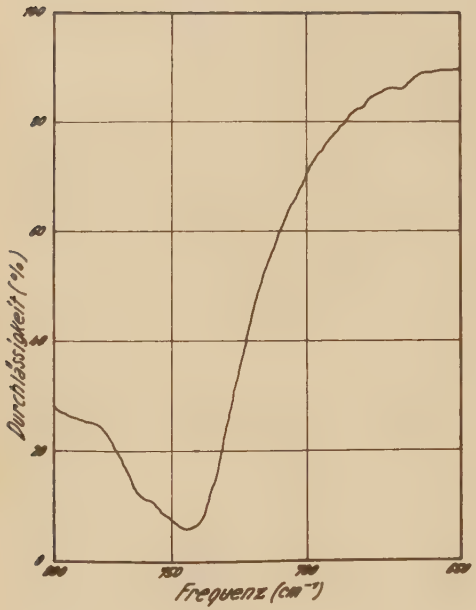


Abb. 26 IR-Spektrum von kolonnenkristallisiertem Piperidin

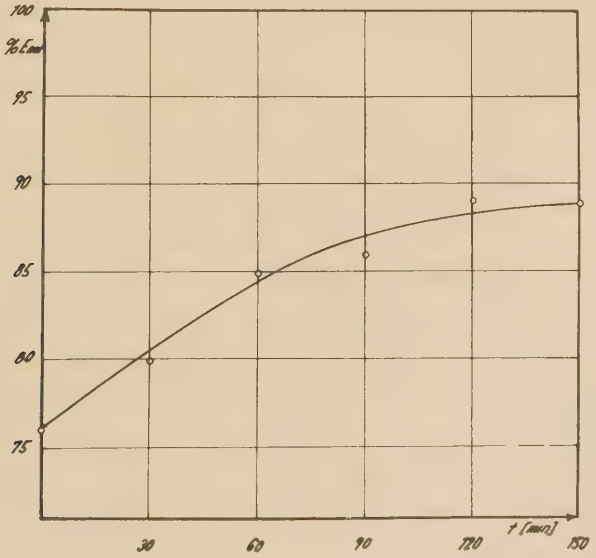
Erst beim kolonnenkristallisierten Piperidin ist der auf Pyridin zurückzuführende Zacken verschwunden.

Abb. 27 IR-Spektrum der unreinen Fraktion

Hier ist die Bande bei 700 cm^{-1} verstärkt worden. Das beweist, daß tatsächlich eine Trennung stattgefunden hat.

9 Trennung von Keto-Enol-Tautomeren

Die Trennung von Keto-Enol-Tautomeren durch Destillation erfordert Quarzgefäße, da die Umlagerungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt [17]. Dies ist jedoch bei der Trennung durch Ausfrieren nicht unbedingt notwendig, da die tautomeren Formen bei niedriger Temperatur wesentlich beständiger sind. So erhielt schon KNORR [18] durch Ausfrieren von Acetylaceton eine Fraktion in der die Enolform angereichert war. Da aber das Kolonnenkristallisieren durch den Gegenstrom den beim einmaligen Ausfrieren auftretenden Konzentrationsunterschied vervielfacht, müßte sich durch Kolonnenkristallisieren eine beträchtliche Anreicherung der Enolform erreichen lassen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie aus folgender Abbildung hervorgeht:



Kolonnenkristallisieren von Acetylaceton.

Abb. 28

Anreicherung der Enolform am Kolonnenboden

Die Enolform wird dabei von 76 % auf 89 % angereichert. Leider kann wegen der raschen Umlagerung des Acetylacetons die untere Fraktion nicht gesammelt werden und in einem zweiten Schritt erneut aufgetrennt werden. Vielmehr müßte mit der Reinfraktion I sofort eine zweite Kolonne gespeist werden, in der dann bis auf 100 % angereichert würde.

10 Trennung von Isomeren

Strukturisomere Verbindungen weisen oft nur einen geringen Siedepunktsunterschied auf, da dieser vom Molekulargewicht abhängt, während die von der Molekülgestalt abhängigen Schmelzpunkte stärker differieren.
So gilt für m- und p-Xylol:

	m-Xylol	p-Xylol	Unterschied °C
Kp. °C	139	138	1
Fp. °C	-53,5	+13,2	66,7

Eine Trennung durch Destillation führt also nicht zum Ziel. Hingegen erlaubt der große Schmelzpunktsunterschied eine Trennung durch Kolonnenkristallisieren.

So wurde von uns ein Gemisch aus 95 % p- und 5 % m-Xylol zweimal kolonnenkristallisiert.

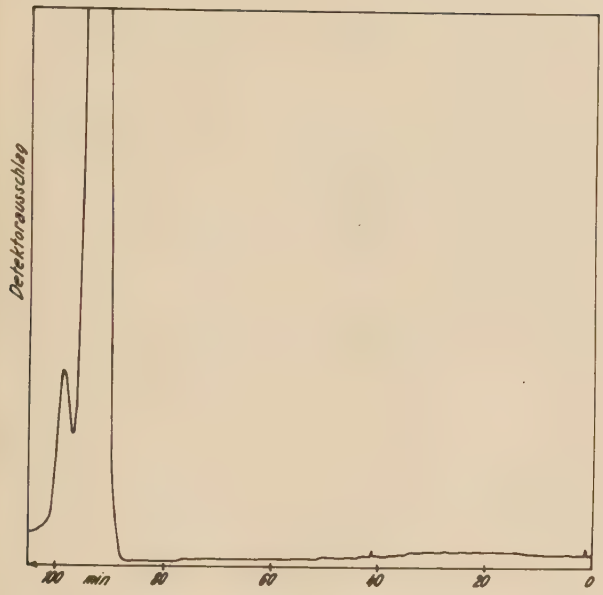


Abb. 29
Gaschromatogramm
der Xylolmischung

In der Abb. 29 erscheint bei 90 min das p-Xylol und bei 97 min das m-Xylol.

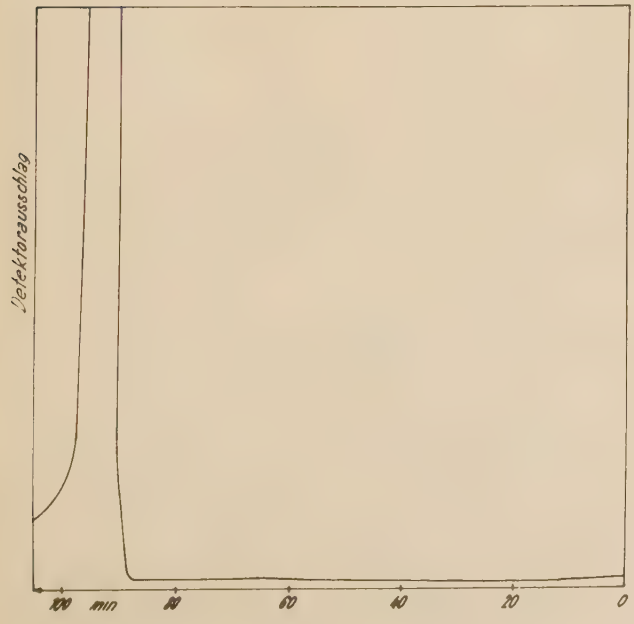


Abb. 30
Gaschromatogramm
der zweimal ger.
Fraktion.

Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse wurde die gereinigte Fraktion sofort nach der Ausgangsmischung gaschromatographiert. Anschließend wurde zur Kontrolle nochmals die Ausgangsmischung chromatographiert.
So lagen bei der Analyse vollkommen gleiche Bedingungen vor. In der Abb. 30 erscheint kein zweiter Peak mehr. Dies läßt auf eindeutige Abtrennung der m-Isomeren schließen.

Mittels IR-spektroskopischer Untersuchung kommt man zu dem selben Ergebnis.

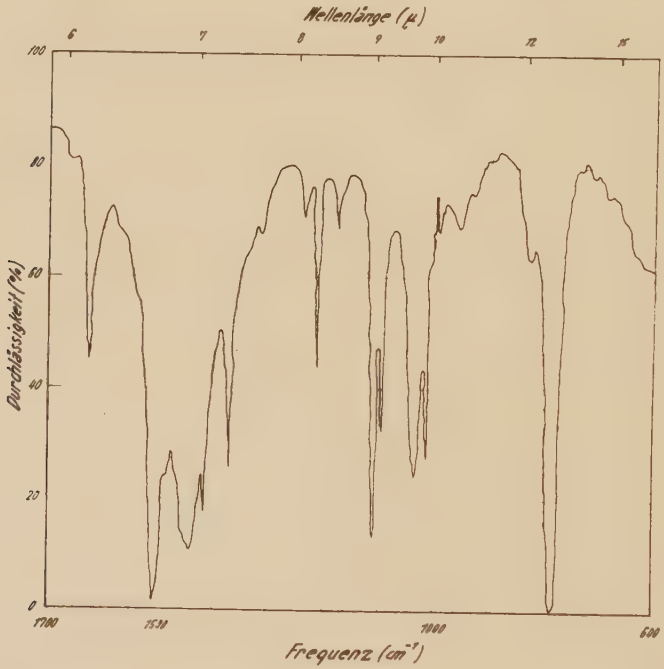


Abb. 31 IR-Spektrum von p-Xylol

Für p-Substitution sind die Banden bei 815 ± 15 cm^{-1} und bei 1200 ± 25 cm^{-1} chrakteristisch [19].

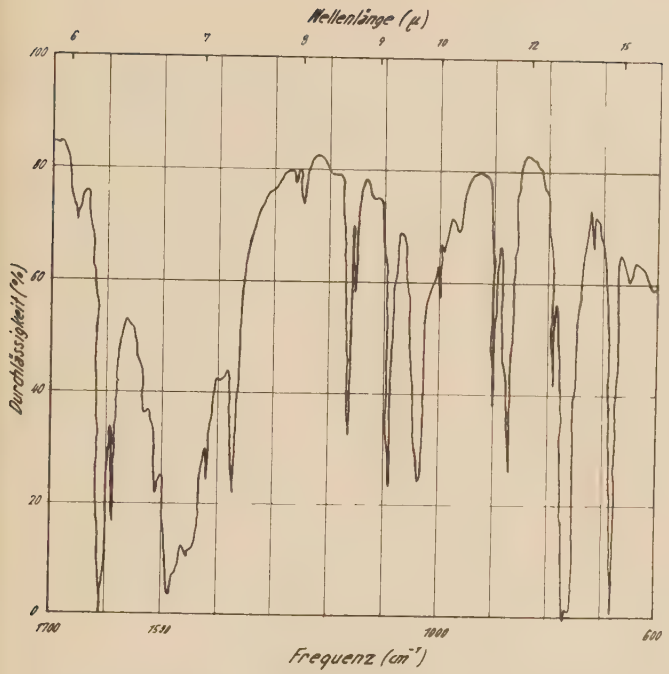


Abb. 32
IR-Spektrum von m-Xylol

Die m-Substitution läßt sich durch die Banden bei 785 ± 20 cm^{-1} und 700 ± 20 cm^{-1} erkennen[79].

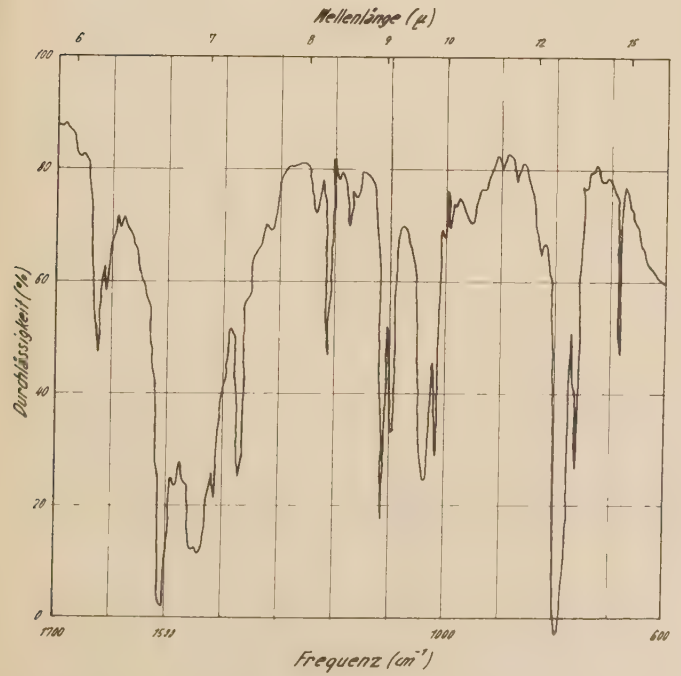


Abb. 33
IR-Spektrum des Xylolgemisches.

Das m-Xylol läßt sich auf Grund der Banden eindeutig in dem p-Xylol erkennen.

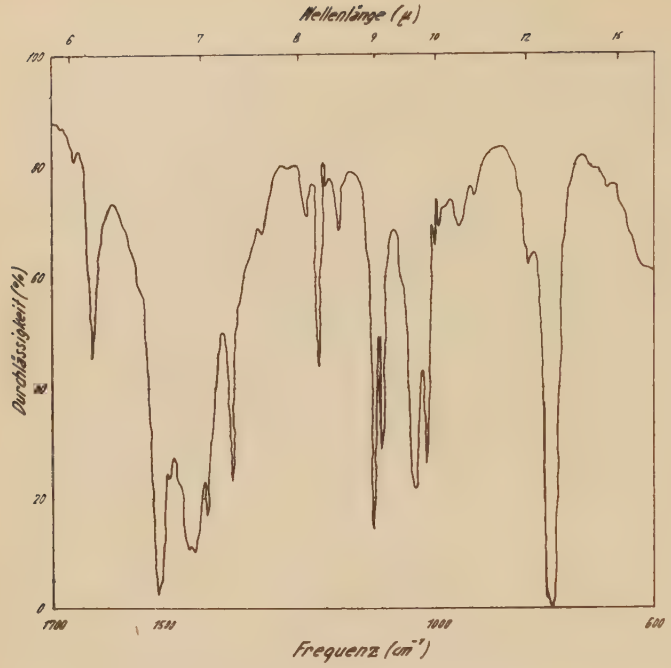


Abb. 34
IR-Spektrum der gereinigten Fraktion.

Nach zweimaliger Kolonnenkristallisieren sind die auf das m-Xylol zurückzuführenden Banden verschwunden. Das Spektrum gleicht vollkommen dem der reinen p-Verbindung

Hierauf schloß sich eine Weiterreinigung des p-Xylols an, doch ließ sich IR-spektr. kein weiterer Reinigungseffekt mehr feststellen.

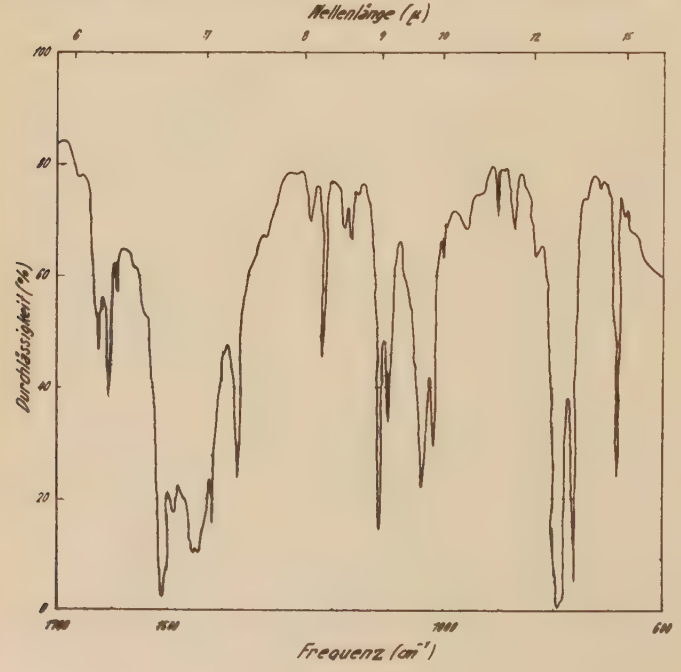


Abb. 35
IR-Spektrum der oberen Fraktion.

Die auf m-Subst. deutenden Banden sind hier verstärkt; in der oberen Fraktion hat sich also das m-Xylol angereichert.

11 Reinigung von p-Xylol, Dimethylsulfoxid und Acetophenon

Infolge der Unempfindlichkeit der IR-Spektroskopie ließ sich der Reinigungseffekt nicht durch den Unterschied der IR-Spektren ermitteln.
Die Reinigung wurde daher an Hand der Schmelzpunkte verfolgt:

	p-Xylol	Dimethylsulfoxid	Acetophenon
Rohprodukt:	13,0 °C	16,5 °C	18,5 °C
Reinfraktion:	13,4 "	17,0 "	19,5 "
Unreine Fraktion:	12,8 "	15,9	17,5 "

Tabelle 11

12 Kolonnenkristallisieren mit einer Hilfskomponente

Technisch interessant ist die Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren.
Beim Abkühlen eines Fettsäuregemisches scheiden sich auf Grund des höheren Schmelzpunktes zuerst die gesättigten Anteile aus. Daher stellt man in der Technik Stearin- und Ölsäure durch Abkühlenlassen des Fettsäuregemisches und Abpressen der Stearinsäure dar. Bei dieser Arbeitsweise ist allerdings nicht zu vermeiden, daß die auskristallisierenden Anteile etwas Flüssigkeit mit einschließen. Hier ergibt sich eine lohnende Aufgabe für das Kolonnenkristallisieren.
Wir versuchten ein Ölsäure-Linolsäuregemisch der Firma HENKEL zu trennen.
Die Reindarstellung beider Säuren gestaltet sich sehr schwierig. Im allgemeinen gewinnt man sie durch frakt. Kristallisation aus Aceton oder Methanol bei - 50 bis - 70 °C [20]. Nach NEWEY und Mitarb. läßt sich eine Trennung auch durch Anwendung der Harnstoff-Einschlußverbindungen erreichen, da bevorzugt gesättigtere Fettsäuren eingeschlossen werden [21].

Als wir das Fettsäuregemisch abkühlten, wurde dieses zwar teilweise fest, doch fand kein Kristalltransport nach unten statt. Dies ist wahrscheinlich durch die große Viscosität der Öle bedingt. So war es auch kein Wunder, daß wir an Hand der Jodzahl keinen Trenneffekt feststellen konnten.

	Jodzahl
Rohgemisch:	141,6
obere Fraktion:	141,6
untere Fraktion:	142,8

Tabelle 12

Der Kristalltransport konnte auch durch Veränderung der Spiralenform und der Drehzahl nicht zustande gebracht werden.

Nun wurde versucht den Transport durch einen "Kristallisationsvermittler" zu verbessern.
Zu diesem Zwecke wurde eine Mischung aus 50 Gew. % Benzol und 50 Gew. % Ölsäuregemisch kolonnenkristallisiert. Jetzt erst erhielten wir einen befriedigenden Kristalltransport.

Es wurde zwei Stunden bei unendlichen Rücklauf kolonnenkristallisiert und dann oben und unten je 10 ml abgenommen. Das Benzol wurde durch Vakuumdestillation entfernt und anschließend die Jodzahl der beiden Fraktionen bestimmt.
In gleicher Weise wurde mit dem Ausgangsgemisch Benzol-Ölsäure ein Blindversuch durchgeführt.
Dabei erhielten wir folgende Werte:

	Jodzahl
Rohgemisch:	141,5
oben:	138
unten:	146

Tabelle 13

Das sich ausscheidende Benzol transportierte also vorzugsweise die Linolsäure mit nach unten und bewirkte dadurch eine Trennung. Vielleicht ist auf diese Weise durch "Schleppkristallisation" eine Auftrennung schlecht kristallisierender Verbindungen möglich.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

E 1 Beschreibung der Versuchsanlage

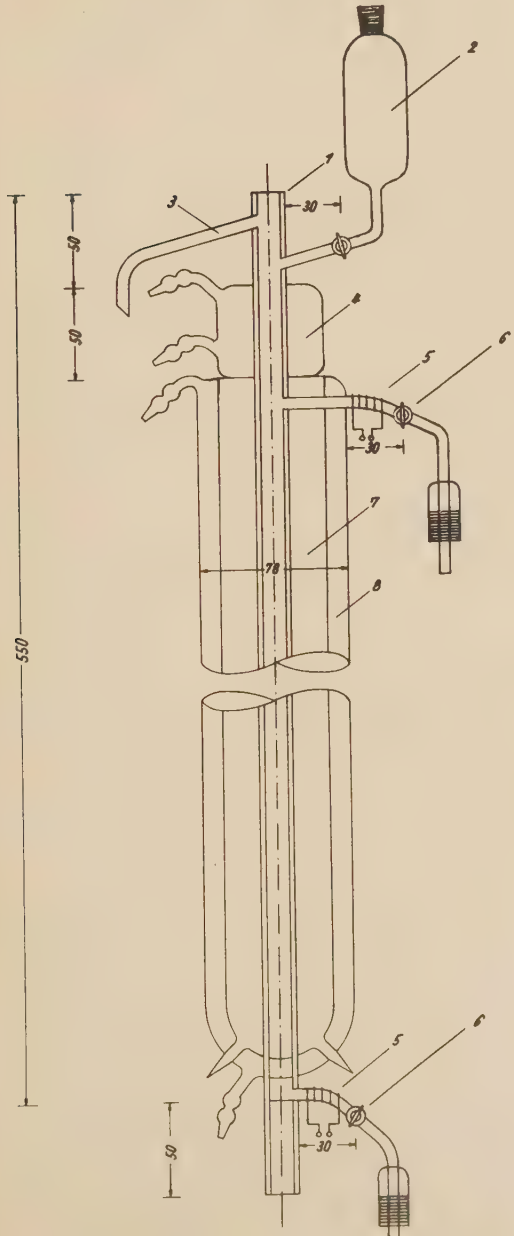


Abb. 36

Glaskolonne zum Kolonnenkristallisieren

Die Anlage besteht aus der Glaskolonne, der Metallspirale, dem Innenrohr, der Drehvorrichtung und den Heiz- und Kühleinrichtungen.

a) Kolonne

Abb. 36 zeigt die verwendete Apparatur. Sie ist aus Duran-Glas gefertigt; die Abmessungen gehen aus der Zeichnung hervor.
Im Innenrohr (1) dreht sich die Spirale. Der Kühler (4) ist mit einem Kältethermostaten verbunden. Beim Durchstrom der Kühlsole setzt im Innenrohr die Kristallisation ein. An den Kühler schließt sich ein Vakuummantel (7) an. Durch diesen wird die Kolonne thermisch von der Außenwelt abgeschirmt. So ist es möglich nahezu adiabatisch zu arbeiten. Für tiefer erstarrende Flüssigkeiten ist um den Vakuummantel noch ein zweiter Mantel (8) angebracht, durch den bei Bedarf ebenfalls Kühlflüssigkeit geleitet werden kann.
Die Zugabe der Ausgangslösung erfolgt durch das Vorratsgefäß (2). Abgenommen wird durch die Hähne (6), die mit einem NS 14,5 Hülsenschliff und Tropfröhrchen versehen sind.
Das oben angebrachte Überlaufrohr (3) vereinfacht den kontinuierlichen Betrieb, da etwa zuviel zugetropfte Flüssigkeit in ein Auffanggefäß ablaufen kann.

b) Spirale

Material:	2 mm Vierkant-Remanit-Stahldraht	
Außendurchmesser:	10,0	mm
Innendurchmesser:	5,6	mm
Länge:	540	mm
Steigung:	3,0	mm
Windungszahl:	103	
Windungen/cm	2	

Tabelle 14

c) Innenrohr

Das Innenrohr wird so gewählt, daß es genau in die Spirale passt. Es wird durch das Bohrfutter der Drehvorrichtung von oben in die Apparatur eingesetzt und oberhalb des Rührers festgeklammert.

d) Drehvorrichtung

Für den Antrieb der Spirale sind lastunabhängige Motoren notwendig, da mit steigender Dichte des Kristallbreis der mechanische Widerstand wächst. Gute Erfolge erzielten wir mit einem stufenlos regelbaren Drehstrommotor der Firma STÖBER (220/380 V; 25 - 125 U/min).
Als am besten für unsere Zwecke geeignet stellte sich jedoch der Laborrührer COMBIMIX von JANKE und KUNKEL heraus.

e) Heizung und Kühlung

Die beiden Hähne (6) werden durch Heizwicklungen erwärmt, die je von einem von 0 - 25 V regelbaren Transformator der PHYWE gespeist werden.
Der Kühler wird von einem COLORA Kältethermostaten Typ KT 40 versorgt. Der über den Vakuummantel gezogene zweite Temperiermantel (8) hängt an einem Kühlthermostaten Typ KT 30 der Fa. WOBSER in Lauda.

E 2 Durchführung des Kolonnenkristallisierens von Flüssigkeiten

Die Kolonne wird durch das Zugabegefäß (2) gefüllt, was bei laufendem oder stillstehendem Rührmotor geschehen kann.
Jetzt wird der Kältethermostat in Betrieb genommen, der die Kühlflüssigkeit durch den Kühler pumpt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Thermostaten bis auf den Erstarrungspunkt der betreffenden Flüssigkeit vorzukühlen und erst dann auf eine Temperatur von ca. - 10°unterhalb des Erstarrungspunktes herunterzugehen. In jedem Falle muß die Temperatur des Kühlers

so eingestellt werden, daß der Kristallbrei genügend dicht ist, andererseits muß ein Fressen der Spirale im Kühler durch zu starke Kristallisation vermieden werden.
Liegt der Erstarrungspunkt der zu reinigenden Flüssigkeit unterhalb 0 °C, so kühlt man den Temperiermantel (8) durch den zweiten Thermostaten.
Die Temperatur der beiden Thermostaten ist nun so zu wählen, daß in der ganzen Kolonne ein möglichst gleichmäßiger Kristallbrei vorliegt. Dies muß in jedem Falle experimentell ermittelt werden Als Faustregel mag gelten:

Kühlertemperatur:	10 °C unter dem Erstarrungspunkt liegend
Manteltemperatur:	In der Nähe des Erstarrungspunktes liegend.

Am Kolonnenboden wird die Dichte des Kristallbreis durch die Heizwicklung eingestellt.

Da sich der Grenzwert der Anreicherung nach ca. 1 h eingestellt hat, betreibt man die Kolonne 1 h bei totalem Rücklauf und beginnt erst dann mit dem kontinuierlichen Betrieb,

Das Abnahmeverhältnis unten/oben und die Abnahmegeschwindigkeit richtet sich nach dem Grad der Verunreinigung der Flüssigkeit oder der Konzentration des anzureichernden Stoffes.
Bei benzolischen Lösungen von Azobenzol ermittelten wir folgende optimalen Betriebsbedingungen:

Konzentrationsbereich	Abnahmeverhältnis unten:oben	Tropfen/min unten	Durchsatz unten (ml/h)
bis 1 mg/Ltr	10 : 1	50	50
bis 10 mg/Ltr	5 : 1	30 - 50	30 - 50
bis 100 mg/Ltr	3 : 1	30	30
über 100 mg/Ltr	1 : 1	20	20

Tabelle 15

Da bei zu reinigenden Flüssigkeiten die Verunreinigungen oft mehr als 100 mg/Ltr. = 0,01 % betragen, muß man dann mit einem Abnahmeverhältnis von 1 : 1 arbeiten.

Hat man geringere Mengen zu kolonnenkristallisieren, so arbeitet man bei totalem Rücklauf. Nach Erreichung des stationären Zustandes schaltet man den Rührer und die Kühlung ab, schmilzt mit dem Heißluftföhn die obere Fraktion auf und läßt sie durch den mittleren Hahn ab.

Erst dann nimmt man unten die Reinfraktion ab.

E 21 Zeitabhängigkeit bei Mischkristallsystemen

Es wurden jeweils 30 ml einer 0,11 %igen Lösung von Thiophen in Benzol kolonnenkristallisiert.
Der Thermostat wurde auf - 15 °C vorgekühlt, die Apparatur mit der Lösung gefüllt und nach Anstellen des Rührers die Durchlaufpumpe eingeschaltet.
Am Ende des Versuches wurde nach Abnahme von je 1 cm^3 Vorlauf die Thiophenkonzentration bestimmt.
Dies geschah photometrisch nach KOLSEK, PERPAR und RAUSCHL [22]

Vorschrift: Man pipettiert 3 ml des thiophenhaltigen Benzols in einen kleinen Scheidetrichter, fügt 4 ml der Reagenzlösung zu und schüttelt 10 min kräftig und verdünnt mit 10 ml Wasser. Hierauf läßt man 10 min stehen, was zu einer vollkommenen Phasentrennung durchaus genügt läßt die untere wässrige Phase in eine Küvette ab und bringt in der 20. min zur Messung. Um eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Messung zu erzielen, ist es erforderlich, die angegebenen Schüttelzeiten genau einzuhalten und sofort mit Wasser zu verdünnen. Als Vergleichslösung dient eine im gleichen Verhältnis verdünnte Reagenzlösung.

Reagenz: Man löst in einer kalten Mischung von 72 ml konz. H_2SO_4 und 28 ml Wasser 0,1 g Dimethylaminobenzaldehyd und fügt dann 0,19 ml einer 5 %igen $FeCl_3$ - Lösung zu.

Diese Vorschrift wurde von uns dahingehend abgeändert, daß wir in einer Schüttelmaschine mit hohen Frequenzen schüttelten. Dann ist es im Gegensatz zu den Autoren nicht mehr notwendig die Schüttelzeiten genau einzuhalten, da -wie wir zeigen konnten- die Extinktion dann nicht mehr zeitabhängig ist.
Allerdings müssen die Lösungen vor dem Photometrieren gefiltert werden.
Die Thiophenkonzentration wurde nach untenstehender Eichkurve bestimmt.

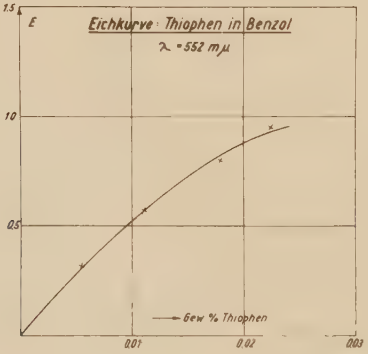


Abb. 37 Eichkurve zur Bestimmung von Thiophen in Benzol

Die Extinktion wurde in 1 cm Küvetten in einem ZEISS Spektralphotometer M 4 Q II gemessen.

E 22 Zeitabhängigkeit bei eutektischen Systemen

Ausgehend von einer 89 %igen Ameisensäure wurde wie in E 21 verfahren.

Kühler: - 40 °C
Mantel: - 20 °C
Drehzahl: 90 U/min

t (min)	Einwaage (mg)	Verbrauch (ml)	% HCOOH
15	32,8	6,37	89,3
30	36,8	7,45	93,0
45	36,0	7,47	95,5
60	32,2	6,78	97,0
75	31,9	6,82	98,5
90	40,5	8,67	98,5

Tabelle 16

Die Ameisensäure wurde durch Titration mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphtalein bestimmt.

E 23 Drehzahlabhängigkeit bei Mischkristallbildung

Ausgangslösung: 0,09 % Thiophen
Dauer: 2 h
Kühlertemperatur: - 15 °C

Die Thiophenkonzentration wurde wie in E 21 bestimmt.

E 3 Reinigung von Lösungsmitteln für die IR- und UV-Spektroskopie

E 31 Dioxan

Kühler: - 5 °C
Drehzahl: 90 U/min

Fraktion I	Eingesetzte Menge:	400 ml
	Reinfraktion I	250 ml
	Unreine Frakt. I	120 ml
Fraktion II	Eingesetzte Menge:	200 ml
	Reinfraktion II	130 ml
	Unreine Frakt. II	60 ml

Anschließend wurden 50 ml bei unendlichem Rücklauf kolonnenkristallisiert.
Das Spektrum wurde in 1 cm Küvetten gegen Luft in einem ZEISS Spektralphotometer M 4 Q II aufgenommen.

Die Vergleichsprobe wurde nach der Vorschrift von PESTEMER [4] gereinigt:

Dioxan wird mit 13 cm^3 37 %iger HCl und 100 cm^3 Wasser unter Durchleiten eines N_2-Stroms etwa 12 h lang im Ölbad (115 - 120 °C) am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit zur Entfernung der Säure und des Wassers mit festem Ätzkali geschüttelt. Ätzkali wird sodann in kleinen Portionen zugegeben, bis sich bei weiterem Zugeben in der sich bildenden wässrigen Schicht nichts mehr löst.
Dann wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit soviel Na am Rückflußkühler gekocht, bis auch noch nach längerer Zeit unangegriffenes blankes Na in der Flüssigkeit schwimmt. Das Dioxan wird unter Feuchtigkeitsauschluß über Kolonne innerhalb weniger 1/100 Grad fraktionniert.

Sodann wird unter Schütteln zu 2/3 ausgefroren und von der Mutterlauge abgetrennt, bis der Schmelzpunkt des reinen Dioxans erreicht ist.

Eingesetzt: 1 Ltr. Ausbeute: 600 ml

E 32 Anilin

Kühler: - 15 °C
Mantel: - 6 °C
Drehzahl: 90 U/min

Fraktion I :	Eingesetzte Menge:	200 ml
	Reinfraktion	100 ml
	Unreine Frakt.	50 ml
	Restfraktion	40 ml

Die Reinfraktion I wurde anschließend bei unendlichem Rücklauf kolonnenkristallisiert.
Aufnahme der Spektren wie in E 31

E 4 Benzolreinigung

E 41 Kolonnenkristallisieren

Kühler: - 10 °C
Mantel: 0 °C
Drehzahl: 90 U/min
Abnahmeverhältnis: 1 : 1
Durchsatz: 50 ml/h

E 42 Destillation

Es wurde über eine fabrikneue 75 cm Spiegelkolonne mit V2A Maschendrahtwendeln destilliert. Der Kolonnenkopf wurde erst mit Benzol

dann mit Chromschwefelsäure und zum Schluß mit verd. HF entfettet.

Rücklaufverhältnis: 1 : 10

Durchsatz: ca 100 ml/h

E 43 Bestimmung des Abdampfrückstandes

50 ml Benzol werden auf dem Dampfbad in einer Platinschale eingedampft. Anschließend wird noch 30 min bei 110 °C getrocknet.[23)]

Der Rückstand wurde mit KBr verrieben, zu einem Mikropressling gepresst und in einem PERKIN ELMER Spektrophotometer 221 spektroskopiert.

E 5 Formamid

Kühler:	- 10 °C
Mantel:	0 °C
Drehzahl:	90 U/min
Eingesetzt:	250 ml
Reinfrakt.	200 ml
Unreine Frakt.	35 ml
Dauer:	5 h

Das Spektrum wurde zwischen NaCl-Plättchen in einem PERKIN-ELMER Spektrophotometer 221 aufgenommen.

E 6 Hydrazinanreicherung

Es wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet. Dazu wurde das Überlaufrohr mit trockenem Stickstoff gespült. Die Abnahmekolben waren mit Chlorkalziumröhrchen vor Luftfeuchtigkeit geschützt.

E 61 Destillation der Ausgangslösung

460 g Hydrazinhydrat (51,5 % N_2H_4) wurden über 250 g NaOH unter Stickstoff und vermindertem Druck destilliert. Die bei 31,5 °C (7 - 8 mm Hg) übergehende Fraktion, die 91,6 % Hydrazin enthielt wurde dann kolonnenkristallisiert.

E 62 Kolonnenkristallisieren

Kühler: - 20 °C
Mantel: - 10 °C
Drehzahl: 90 U/min
Durchsatz: 5 Tropfen/min

Fraktion I

	Menge (ml)	Einwaage (mg)	Verbrauch (ml)	% N_2H_4
Reinfraktion	80	18,8	21,5	95,2
		18,2	21,0	96,0
			Mittel:	95,6
Unreine Frakt.	50	16,7	16,9	84,2
		15,7	15,9	84,3
			abger.	84,2
Restfraktion	30	18,1	19,3	88,7
		18,5	19,8	89,1
			Mittel:	88,9

Tabelle 17

Fraktion II

	Menge (ml)	Einwaage(mg)	Verbrauch (ml)		% N_2H_4
Reinfraktion	30	22,2	26,8		100,5
		22,5	26,8		99,1
				Mittel:	99,8
Unreine Frakt.	20	12,6	12,9		85,2
		12,8	13,1		85,2
Restfraktion:	30	12,7	14,1		92,4
		12,5	13,9		92,6
				Mittel:	92,5

Tabelle 18

E 63 Titration

Das Hydrazin wurde nach KOLTHOFF [24] bestimmt:

In Gegenwart von konz. Salzsäure wird Hydrazin durch Kaliumjodat zu Stickstoff oxydiert:

$$N_2H_4 + KJO_3 + 2\ HCl \longrightarrow KCl + JCl + N_2 + 3\ H_2O$$

Vorschrift: Zu 25 ml der Hydrazinlösung werden 6 ml Chloroform und 30 ml konz. HCl zugefügt und mit KJO_3 titriert, bis die violette Farbe des Chloroforms verschwindet.

Wir titrierten mit einer gegen Hydrazinsulfat eingestellten m/40 KJO_3-Lösung.

Der Faktor der Lösung betrug 1,039; die Hydrazinmenge errechnet sich dann folgendermaßen:

$$mg\ N_2H_4 = \frac{32,05}{40} \cdot 1,039 \cdot ml_{JO_3^-\text{-Lösung}}$$

$$= 0,8324 \cdot ml_{JO_3^-\text{-Lösung}}$$

E 7 Entwässerung von Ameisensäure

Kühler: - 40 °C
Mantel: - 20 °C
Drehzahl: 90 U/min

Fraktion I

	Menge (ml)	Einwaage (mg)	Verbrauch (ml)	% HCOOH
Reinfraktion	250	50,1	10,15	93,25
		43,8	8 90	93,53
			Mittel:	93,4
Wasserhalt. Fr.	150	27,0	4,43	75,52
		29,6	4,86	75,57
			Mittel:	75,5
Restfraktion:	30	28,3	5,16	83,92
		27,3	4,96	83,62
			Mittel:	83,7

Tabelle 19

Fraktion II

Kühler: - 25 °C
Ma ntel: - 10 °C
Drehzahl: 90 U/min

Fraktion II

	Menge (ml)	Einwaage (mg)	Verbrauch(ml)	% HCOOH
Reinfraktion:	25	23,7	5,09	98,85
		26,9	5,79	99,07
			Mittel:	98,9
Wasserh. Frakt.	25	24,1	4,52	86,35
		22,9	4,23	85,17
			Mittel:	85,7
Restfraktion:	30	20,4	4,30	97,02
		19,6	4,09	96,05
			Mittel:	96,5

Tabelle 20

Nun wurden die Reinfraktion II und die Restfraktion II vereinigt und unter unendlichem Rücklauf kolonnenkristallisiert.

Fraktion III

Kühler: 0 °C
Mantel: 0 °C
Drehzahl: 90 U/min

	Menge (ml)	Einwaage (mg)	Verbrauch(ml)	% HCOOH
Ausgangslsg.	55	20,2	4,28	97,52
		19,7	4,16	97,20
			Mittel:	97,4
Reinfraktion:	25	20,8	4,51	99,80
		19,7	4,27	99,77
			Mittel:	99,8
Wasserh. Frakt.	30	19,2	4,00	96,04
		20,0	4,16	95,97
			Mittel:	96,0

Tabelle 21

Titriert wurde mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphtalein.

E 8 Azeotrop-Trennungen

E 81 Benzol - Eisessig

Kühler: - 10 °C
Mantel: 0 °C
Drehzahl: 90 U/min

Gaschromatographische Analyse

Gerät: PERKIN - ELMER Fraktometer 116
Temperatur: 100 °C
Menge: 20 µl
Säule: 2 m Behensäure
Träger: Helium

E 82 Essigsäure-Dioxan

Kühler: - 20 °C
Mantel: - 10 °C
Drehzahl: 90 U/min

Fraktion I

	Menge(ml)	Einwaage(mg)	Verbrauch(ml)		%Essigsäure
Reinfraktion	120	29,1	4,57		94,30
		29,7	4,69		94,82
				Mittel:	94,6
Unreine Frakt.	60	32,5	3,26		60,23
		29,8	3,01		60,65
				Mittel:	60,5
Restfraktion	30	31,9	4,46		83,95
		32,6	4,57		84,18
				Mittel:	84,1

Tabelle 22

Fraktion II

Kühler: - 10 °C
Mantel: - 5 °C
Drehzahl: 90 U/min

	Menge(ml)	Einwaage(mg)	Verbrauch(ml)	% Essigsäure
Reinfrakt.	50	28,6	4,67	98,05
		30,0	4,94	98,88
			Mittel:	98,9
Unreine Frakt.	30	32,2	4,37	81,49
		34,7	4,71	81,50
			Mittel:	81,5
Restfrakt.	30	28,6	4,51	94,69
		30,7	4,89	95,64
			Mittel:	95,2

Tabelle 23

Die Reinfraktion II wurde nun 1,5 h bei totalem Rücklauf kolonnenkristallisiert. Darauf wurde mit dem Föhn aufgeschmolzen und erst die obere, dann die untere Fraktion entnommen.

Fraktion III

Kühler: 0 °C
Mantel: + 2 °C
Drehzahl: 90 U/min

	Menge(ml)	Einwaage(mg)	Verbrauch(ml)	% Essigsäure
Reinfraktion	30	26,2	4,40	100,84
		27,9	4,63	99,65
		30,4	5,05	99,75
Unreine Frakt.	20	30.7	4,54	88,80
		29,2	4,39	90,28
			Mittel:	90,0

Tabelle 24

Titriert wurde mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphtalein.

E 83 Piperidin-Pyridin

Menge:	30 ml
Reinfraktion:	22 ml
Unreine Frakt.	5 ml
Kühler:	- 40 °C
Mantel:	- 10 °C

IR- Spektren wie in Kap. 5

E 9 Keto-Enol-Trennung

Kühler:	- 35 °C
Mantel:	- 10 °C
Drehzahl:	90 U/min

Der Enolgehalt wurde nach K.H. MEYER [17] durch Bestimmung des Brechungsindex n_D^{10} nach folgender Eichkurve ermittelt:

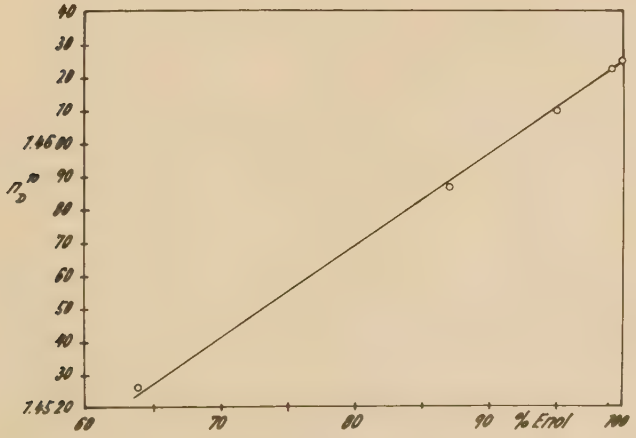


Abb. 38 Eichkurve zur Bestimmung des Enolgehalts

E 10 Trennung von Strukturisomeren

Fraktion I	Kühler:	- 10 °C
	Mantel:	0 °C
	Drehzahl:	90 U/min
	Reinfraktion:	100 ml
	Unreine Frakt.	60 ml
	Restfraktion:	35 ml
Fraktion II	Kühler :	0 bis + 5 °C
	Mantel:	untemperiert
	Drehzahl:	90 U/min
	Reinfraktion:	60 ml
	Unreine Frakt.	30 ml

Gaschromatographie:	Gerät:	PERKIN - ELMER 116
	Temperatur:	79 °C
	Menge:	5 µl
	Säule:	6 m GA mit 7.8. Benzochinolin
	Träger:	Helium

IR- Spektren wie in Kap. 5

E 11 p-Xylol, Dimethylsulfoxid und Acetophenon

	p-Xylol	Dimethylsulfoxid	Acetophenon
Kühler:	+ 10 °C	+ 5°C	+ 10 °C
Drehzahl:	90 U/min	90 U/min	90 U/min
Dauer:	2 h	2 h	2 h

Tabelle 25

E 12 Kolonnenkristallisieren mit einer Hilfskomponente

a) Kolonnenkristallisieren ohne Hilfskomponente:

Kühler:	- 20 °C
Mantel:	- 20 °C
Drehzahl:	von 60 bis 120 U/min variiert
Dauer:	5 h

b) Kolonnenkristallisieren mit einer 50 %igen Zumischung von Benzol als Hilfskomponente

Kühler :	- 40 °C
Mantel:	- 20 °C
Drehzahl:	90 U/min
Dauer:	2 h

c) Bestimmung der Jodzahl:

Die Jodzahl wurde nach der Vorschrift von H. P. KAUFMANN [25] bestimmt:

Herstellung der Brom-Lösung: In 100 Teilen Methanol (über CaO destilliert oder Markenware) werden 12 bis 15 Teile Natriumbromid, das bei 130 °C getrocknet wurde gelöst. Zweckmäßig hält man eine größere Menge Methanol, über festem Natriumbromid stehend, vorrätig. Zur Herstellung der Brom-Lösung gießt man 1 Ltr. der NaBr-Lösung ab und läßt dazu aus einer kleinen Bürette mit Glasstopfen 5,2 ml Brom, analysenrein, zufließen.

Bestimmung: Das Fett wird in den JZ-Kolben eingewogen und in 10 ml Chloroform auf dem Dampfbad in Lösung gebracht. Dann läßt man 25 ml der Brom-Lösung in die heiße Analysenprobe einfließen, wobei ein Teil des Natriumbromids ausfällt. Hierauf läßt man die Lösung ca. 5 min bei geschlossenem Kolben stehen. Nach Hinzufügen von 15 ml 10 % iger KJ-Lösung titriert man mit 0,1 n Natrium-

thiosulfatlösung und Stärke-Lösung als Indikator. Gleichzeitig wird in der selben Weise ein Blindversuch angesetzt.

Berechnung:

Unter Zugrundelegung der verbrauchten 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung in Blind und Hauptversuch sowie aus der Einwaage wird die Jodzahl errechnet.

$$JZ = \frac{(b - a)\ 1{,}269}{E}$$

a = verbrauchte ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung im Hauptversuch
b = " " " im Blindversuch
E = Einwaage in g

Vorversuch:	a (ml)	b (ml)	E (mg)	JZ
Rohgemisch:	37,5	50,0	112,0	141,6
untere Fraktion:	36,0	48,9	114,6	142,8
obere Fraktion:	36,3	48,9	112,9	141,6

Mit Benzol kol. krist.

	a (ml)	b (ml)	E (mg)	JZ
Kontrollvers.	35,6	49,0	119,8	141,5
untere Frakt.	41,1	51,2	87,7	146
obere Frakt.	38,8	48,9	92,9	138

Tabelle 26

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) H. SCHILDKNECHT, G. RAUCH und F. SCHLEGELMILCH, Chemiker-Ztg. - Chem. Apparatur 83, 549 (1959)
2) H. SCHILDKNECHT: Monographie Nr. 75 zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik im Verlag Chemie Weinheim/Bergstr.
3) H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, Angew. Chem. 73, 612 (1961)
4) M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 (1951)
5) " " 67, 740 (1955)
6) G. HESSE und H. SCHILDKNECHT, Angew. Chem. 67, 737 (1955)
7) H. SCHILDKNECHT, K. MAAS und W. KRAUS, Chem.-Ing.-Technik 34, 697 (1962)
8) ULLMANN: Enzyklopädie der techn. Chemie Band 7 S. 675 (1956)
9) L.F. AUDRIETH u. B. ANDERSON OGG : The CHEMISTRY of HYDRAZINE 1951 John Wiley % Sons Inc. New York , Seite 42
10) H. BOCK, Z. anorg. Chemie 293, 264 (1958)
11) P.H. MOHR u. L.F. AUDRIETH, J. Phys. Chem. 53, 901 (1949)
12) L.H. HORSLEY, Anal. Chem. 19, 508 (1947)
13) cit. in C. A. 1942, 2467
14) M. MAQUENNE, Bull. Soc. chim. France 50, 662/4 (1888)
15) A.S. COOLIDGE, J. am. chem. Soc. 50, 2166 (1928)
16) R. DAVIES und Mc. GEE, J. chem. Soc. 1950, 679
17) K.H. MEYER und H. HOPFF, Ber. 54, 580 (1921)
18) L. KNORR, O. ROTHE u. R. AVERBECK, Ber. 44, 1157 (1911)
19) H. KIENITZ in : ULLMANNS Enzyklopädie der techn. Chemie Band 2/1 Urban & Schwarzenberg 1961 München-Berlin, S 291 - 304
20) J.B. BROWN u. J.F. FRANKEL, J. am. chem. Soc. 60, 54 (1938)
21) H.A. NEWEY u. Mitarbb., Ind. Eng. Chem. 42, 2538 (1950)
22) J. KOLSEK, M. PERPAR u. A. RAUSCHL, Z. f. anal. Chemie 149, 321 (1956)
23) A. WEISSBERGER u. E.S. PROSKAUER : Organic Solvents 1955 Interscience Publishers Inc. New York S. 318
24) I.M. KOLTHOFF, J. am chem. Soc. 46, 2009 (1924)
25) H. P. KAUFMANN, J. BALTES, Ber. 70, 2541 (1937)

L E B E N S L A U F

Geboren wurde ich am 28. April 1936 zu Nürnberg als Sohn des techn. Bundesbahnamtmanns Anton Kraus und seiner Ehefrau Auguste, geb. Bottenschein.

Von September 1942 an besuchte ich die Volksschule Fischbach bei Nürnberg, aus der ich im September 1946 in das Realgymnasium Nürnberg übertrat. Dort schloß ich im Juli 1954 mit der Reifeprüfung ab.
Anschließend immatrikulierte ich mich im Winter Semester 1954/55 an der Universität Erlangen als Student der Chemie.
An dieser Universität legte ich im November 1957 das Diplom-Chemiker-Vorexamen und im Februar 1960 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab.

Fotodruck

— Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 1636 —